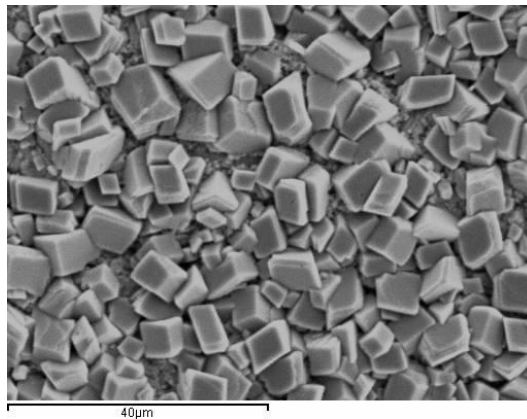


Siderittvekst på arkeologisk jern



Ruben With

Masteroppgave i Gjenstandskonservering

Våren 2014

Institutt for Arkeologi, Konservering og Historie

Humanistisk fakultet

Universitetet i Oslo



Figur 1 (forside): Siderittkrystaller grodd på en jernkupon (vedlegg 7)

Sammendrag

Jernkarbonatet sideritt er et korrosjonsprodukt som har blitt identifisert på gjenstandsmateriale av jern fra oksygenfattige og karbonatholdige arkeologiske kontekster som har en svakt sur, nært nøytral pH-verdi. I slike kontekster er det ved enkelte tilfeller i tillegg funnet svært godt bevarte gjenstander av jern. Denne bevaringsgraden er følgelig tildelt dannelsen av et korrosjonshemmende sideritt-lag på gjenstandens metalloverflate.

Undersøkelsens formål var å observere hvordan dannelsen av et sideritt-lag ville påvirke korrosjonskappen på arkeologisk jern, med hensyn til dennes innhold av kloridioner og potensielt bevarte informasjonsinnhold. Det ble også vurdert om det i siderittvekst kunne ligge et potensiale for stabilisering av arkeologisk jern *ex situ*. For å kunne gjennomføre dette, var det nødvendig å syntetisere et miljø gunstig for siderittvekst. Dette ble gjort i en spesiallaget glassreaktor.

Prøvene, som i denne undersøkelsen bestod av både marint og landlig arkeologisk materiale, samt jernkuponger, ble analysert visuelt, med FT-IR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) og SEM-EDS (*Scanning Electron Microscopy med Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). Resultatene av disse analysene viste tendenser til at et antatt nydannet sideritt-lag i større grad ble dannet på metalloverflaten, under korrosjonskappen. Der ble laget tilsynelatende også dannet av korrosjonsproduktene allerede til stede, og laget separerte tilsynelatende korrosjonskappens innhold av kloridioner fra metalloverflaten. Med unntak av dette, var det lite som tydet på at dannelsen av det nye produktlaget påvirket den delen av korrosjonskappen som befant seg innenfor den antatte grensen til original overflate. På den andre siden ble de treverdige korrosjonsproduktene, som korrosjonskappen i større grad består av utenfor denne grensen, påvirket av det reduserte miljøet i reaktoren.

Undersøkelsen har vist at det i siderittvekst kan ligge et potensiale for stabilisering av arkeologisk jern, også *ex situ*. På grunn av undersøkelsens begrensede omfang kan den gjennom resultatene imidlertid kun formidle tendenser, og mer statistisk valide undersøkelser er nødvendig for å kunne bekrefte observasjonene og de oppnådde resultatene.

Summary

Siderite has been identified on archaeological iron objects excavated from anoxic, carbonated and slightly acidic burial environments. In some cases the excavated objects from such sites have been in a remarkable state of preservation. This is attributed to the formation of a siderite layer on the metal surface of the object.

The aim of this project was to observe how siderite growth affects the corrosion crust on archaeological iron, with an emphasis on its chloride content and potentially preserved information. Secondly, an assessment was made of the possible relevance of siderite growth to the stabilisation of archaeological iron, *ex situ*.

The archaeological samples, including both marine and terrestrial specimens, together with iron coupons, were upon completion of each experiment, analysed visually, with FT-IR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) and SEM-EDS (*Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). Even though nucleation is thought to occur heterogeneously throughout the corrosion crust, the analysis implied that the new corrosion layer had a tendency to develop at the metal surface. In the areas where this layer developed, it appeared to be formed within and of the corrosion products adjacent to the remaining surface of the sample. It also seemed to separate the chlorine content of the corrosion crust from the metal surface. Other than this, the formation of the new corrosion layer did not seem to affect the inner and denser part of the corrosion crust. However, the outer, more porous parts of the corrosion crust, composed largely of trivalent iron corrosion products, did seem to be affected by prolonged exposure to the anoxic environment.

The results of this project have only been tentative and more thorough and statistically valid investigations are required to confirm the observations. Nonetheless, the results seem to present a potential for applying the stabilising properties of siderite growth on archaeological iron, not just as a method of *in situ* preservation, but also *ex situ*.

Forord

- Det må rettes en stor takk til Helge Hellevang og hans team ved Institutt for geofag, ved Universitetet i Oslo: Beyene Girma Haile, Rohaldin Miri, Przemyslaw Rzepka m.fl., for hjelp til anskaffelse av utstyr og materialer, lån av laboratorieplass, råd, veiledning, for å ha holdt et øye med forsøkene og for å ha bidratt med en god slump entusiasme. Dere gjorde prosjektet mulig.
- Takk til Tom Andersen ved Institutt for geofag, som satt meg i kontakt med Helge
- Takk til Pål Thome ved Norsk Maritimt Museum, for imøtekommenhet og bidrag med marinarkeologisk materiale til undersøkelsens forsøk
- Takk til Guro Hjulstad ved Kulturhistorisk Museum, for imøtekommenhet og bidrag med landlig arkeologisk materiale til undersøkelsens forsøk
- Takk til Douwtje van der Meulen for veiledning, sunn skepsis og kritiske spørsmål, anskaffelse av utstyr og for alltid å ha svart på mine henvendelser
- Takk til Duncan Slarke for hjelp til analyser, for gode samtaler og kaffe ved lange kvelder
- Takk til mine medstudenter, som til tross for å ha vært spredt rundt i verden har bidratt til å gjøre arbeidet med oppgaven lettere
- Takk til Jeremy D. Hutchings for lån av pusseutstyr
- Takk til Erling Sjøen Mikkelsen, for at "vi sikkert kan ordne det"
- Takk til Tony og Kjetil, som har sørget for å dra meg bort fra studiene med passende mellomrom og påpekt at verden er større enn kontoret i Frederiksgate 3
- Stor takk til min storesøster Louise for korrekturlesning av oppgaven og for invitasjoner til varme middager, og til min lillesøster Katarina som har disket opp middagene
- Takk til min lillebror Jonatan, hans bedre halvdel Hege, og ikke minst deres fantastiske datter Mathilde

Og sist men ikke minst vil jeg rette en stor takk til mine foreldre, Mamma og Pappa:

Dere er best!

Innholdsfortegnelse

Sammendrag	iii
Summary	iv
Forord.....	v
Innholdsfortegnelse	vi
Figurliste	ix
I teksten.....	ix
I vedleggene.....	xi
Innledning	1
Prosjektets forskningsmessige sammenheng	1
Problemstillinger	4
Kapittel 1: Generell korrosjon av arkeologisk jern	5
Utfellingsproduktene og dannelse av en korrosjonskappe	7
Etter utgravning.....	10
Kapittel 2: Den potensielle informasjonen i korrosjonskappen på arkeologisk jern	12
Gjenstandens kontekst	12
Bevaring av mineralisert organisk materiale	13
Gjenstandens originale form.....	13
Gjenstandens tilvirkning.....	14
Dekor og ornamentikk	15
Kapittel 3: Forekomst av sideritt i arkeologisk sammenheng.....	17
Marinarkeologisk kontekst	17
Landlige kontekster	18
- Nydam Mose (DK).....	18
- Glinet og Saint-Louis (FR).....	20
Kapittel 4: Dannelse av sideritt: teori og tidligere forskning.....	22
Utviklingen av det korrosjonshemmende sideritt-laget.....	22
Noen korrosjonsmekanismer	23
- GR-produktene og dannelsen av chukanovitt	24
Temperatures påvirkning på utfellingen av sideritt.....	26
Effekten av ulike pH-verdier på siderittvekst.....	27
Konsentrasjonenes påvirkning.....	27

- Fe^{2+} -konsentrasjonens påvirkning	27
- CO_3^{2-} -konsentrasjonenes påvirkning	27
- Cl^- -ionenenes påvirkning	28
Oksidering av sideritt på arkeologiske gjenstander av jern etter utgravning fra den arkeologiske konteksten	29
- Akagnitt ($\beta\text{-FeO(OH)}$).....	30
Kapittel 5: Metodikk	32
Det teoretiske grunnlaget	32
Innledende forsøk og påfølgende forsøk med det arkeologiske prøvematerialet	34
- Innledende forsøk	34
- Forsøk med arkeologiske prøvemateriale	34
Betingelser for det arkeologiske prøvematerialet	35
Analysemetodene.....	36
Samarbeidet med forskere ved Institutt for geofag, Universitetet i Oslo	38
Kapittel 6: Gjennomføringen av forsøkene, analysene, samt uforutsette hendelser	39
Det syntetiske miljøet	39
De innledende forsøkene	41
- Forberedelsen av materialet	41
- Forsøket og analysene	41
Forsøkene med det arkeologiske materialet	42
- Forberedelse av materialet	43
Kapittel 7: Resultater og diskusjon	45
Analyser av utfellingsproduktene på jernkupongene fra det innledende forsøket	45
- FT-IR-analyse av produktene på kupongene som før forsøket var rene	45
- FT-IR-analyse av produktene på jernkupongene som var korroderte på forhånd.....	46
- SEM-EDS-analyse av produktene dannet på jernkupongene	48
Utfellingsproduktene på jernkupongene og analysen av korrosjonsstratigrafien i tverrsnittet av det arkeologiske materialet (første forsøk, 6 dager)	49
- FT-IR-analyse av produktene på jernkupongene	49
- SEM-EDS-analyse av produktene dannet på kupongene under dette forsøket.....	50
- SEM-EDS-analyse av de arkeologiske prøvenes tverrsnitt.....	52
Utfellingsproduktene på jernkupongene og analysen av korrosjonsstratigrafien i tverrsnittet av det arkeologiske materialet (andre forsøk, 9 dager)	57
- FT-IR- og SEM-EDS-analyse av produktene på jernkupongene	57
- SEM-EDS-analyse av de arkeologiske prøvenes tverrsnitt.....	60
Utfellingsproduktene på jernkupongene og analysen av korrosjonsstratigrafien i tverrsnittet av det arkeologiske materialet (tredje forsøk, 18 dager)	62

- FT-IR- og SEM-EDS-analyse av produktene på jernkupongene	62
Påvirkningen de ulike forsøkene har hatt på korrosjonskappene av de ulike prøvene ved sammenlikning av disse før og etter forsøket.....	65
Det nydannede korrosjonslaget	68
Konklusjon	69
Dannelse av et sideritt-lag på metalloverflaten, og lagets påvirkning på kloridionene.....	69
Siderittvekstens påvirkning på korrosjonskappens potensielle informasjonsinnhold	70
Er det i siderittvekst et potensiale for stabilisering av arkeologisk jern <i>ex situ</i> ?	71
Forslag til videre forskning	72
Referanseliste	73
Vedlegg 1: Test av Spesifix-20's egnethet som diffusjonsbarriere	86
Vedlegg 2: Jernkupongene	92
Vedlegg 3: Det arkeologiske prøvematerialet	97
Vedlegg 4: Beskrivelse av reaktoroppsettet	107
Vedlegg 5: FT-IR-referanse-spekter	109
Vedlegg 6: Det innledende forsøket (4 dager)	111
Vedlegg 7: Første forsøk med arkeologisk materiale (6 dager)	118
Vedlegg 8: Andre forsøk med arkeologisk materiale (9 dager)	132
Vedlegg 9: Tredje forsøk med arkeologisk materiale (18 dager)	143
Vedlegg 10: Materialene og utstyret brukt under forsøkene	151
Vedlegg 11: Bekreftelse på at materialet gitt undersøkelsen fra Norsk Maritimt Museum, er gitt med samtykke til bruk for destruktive forsøk og analyser	153

Lister over figurer, fotografier, radiografier og tabeller

I teksten:

Fotografier:

Foto 1 – En kjettingløkke, korrodert i marinarkeologisk kontekst	9
Foto 2 – Mineralisert tekstil og lær på en angelsaksisk beltespenne av jern	13
Foto 3 – Antatt grense til original overflate	14
Foto 4 – Viser en bedre og en dårligere bevart lansespiss fra Nydam Mose	18
Foto 5 – Et sideritt-lag dannet på en jernkupon som tidligere var ren	23
Foto 6 – Viser de sfæriske boblene ofte assosiert med aktiv korrosjon	30
Foto 7 – Rensing av elektrolytt fra et oksiderende til et reduserende miljø	40
Foto 8 – Saltutfelling i tilføringsrøret og gummislangen dette ble forlenget med	42
Foto 9 – elektrolytten i reaktoren etter det tredje forsøket med arkeologisk materiale	44
Foto 10 – Tverrsnittene av de arkeologiske prøvene før og etter første forsøk	65
Foto 11 – Tverrsnittene av de arkeologiske prøvene før og etter andre forsøk	66
Foto 12 – Tverrsnittene av de arkeologiske prøvene før og etter tredje forsøk	67

Figurer:

Figur 1 – Siderittkrystaller grodd på en jernkupon (vedlegg 7)	forside
Figur 2 – Forenklet fremstilling av generell korrosjon av jern ved tilstedeværelse av O ₂ og fuktighet	5
Figur 3 – Forenklet fremstilling av det positive laget dannet ved metalloverflaten ved generell korrosjon av jern	6
Figur 4 – Generell fremstilling av korrosjonsstratigrafien på arkeologiske gjenstander av smidd jern	8
Figur 5 – Romersk dolkslire med jernplate hvor dekoren er skjult i korrosjonsproduktene	15
Figur 6 – Siderittkrystaller dannet i/rundt og antagelig av korrosjonsproduktene på en marinarkeologisk gjenstand	22
Figur 7 – FT-IR-spektrene av naturlig sideritt og utfellingsproduktene på jernkuponen fra innledende forsøk, samt bilde av kupongene	46
Figur 8 – FT-IR-spektrene av utfellingsproduktene fra den rene og en på forhånd korrodert jernkupon fra innledende forsøk, samt bilde av de korroderte kupongene	47
Figur 9 – Oversiktsbilde av krystallene på den rene kupongen etter innledende forsøk	48
Figur 10 – Nærbilde av krystallene på den rene kupongen etter innledende forsøk	48
Figur 11 – Oversiktsbilde av krystallene på den på forhånd korroderte kupongen etter innledende forsøk	49
Figur 12 – Nærbilde av krystallene på den på forhånd korroderte kupongen etter innledende forsøk	49

Figur 13 – FT-IR-spektrene av naturlig sideritt og utfellingsproduktene på den rene kupongen etter første forsøk, samt bilde av kupongen.....	50
Figur 14 – Oversiktsbilde av krystallene på den rene kupongen etter første forsøk	51
Figur 15 – Nærbilde av krystallene på den rene kupongen etter første forsøk.....	51
Figur 16 – Tverrsnittet av den rene kupongen fra det første forsøket	51
Figur 17 – Tverrsnittet av den på forhånd korroderte kupongen etter det første forsøket .	51
Figur 18 – Oversiktsbilde av hvor det ble gjennomført grunnstoffanalyse av den delte prøven fra landlig arkeologisk kontekst, første forsøk.....	53
Figur 19 – Nærbilde av hvor det ble gjennomført grunnstoffanalyse av den delte prøven fra landlig arkeologisk kontekst, første forsøk.....	53
Figur 20 – Fordelingen av klor i det analyserte området på den delte prøven fra landlig arkeologisk kontekst, første forsøk	53
Figur 21 – Punktene i korrosjonskappen på prøven fra marinarkeologisk kontekst hvor det ble gjennomført grunnstoffanalyse, første forsøk	54
Figur 22 – Området i korrosjonskappen på prøven fra marinarkeologisk kontekst hvor det ble gjennomført grunnstoffordelingsanalyse, første forsøk	54
Figur 23 – Oversiktsbilde av området på den ikke delte arkeologisk prøven fra landlig arkeologisk kontekst hvor det ble gjennomført grunnstoffordelingsanalyse, første forsøk	54
Figur 24 – Nærbilde av området på den ikke delte arkeologiske prøven fra landlig arkeologisk kontekst hvor det ble gjennomført grunnstoffordelingsanalyse, første forsøk	54
Figur 25 – Fordeling av klor i området av den ikke delte prøven fra landlig arkeologisk kontekst hvor det ble gjennomført grunnstoffordelingsanalyse, første forsøk.....	55
Figur 26 – Illustrasjon av miljøet ved de områdene av det metalliske jernet hvor det ikke enda har felt ut sideritt.....	56
Figur 27 – FT-IR-spektrene av naturlig sideritt og utfellingsproduktene på den rene kupongen etter andre forsøk med arkeologisk materiale, samt bilde av kupongen	57
Figur 28 – Oversiktsbilde av krystallene på den rene kupongen etter andre forsøk.....	58
Figur 29 – Nærbilde av krystallene på den rene kupongen etter andre forsøk.....	58
Figur 30 – Tverrsnitt av den rene kupongen etter andre forsøk	58
Figur 31 – Tverrsnitt av den på forhånd korroderte kupongen etter andre forsøk	58
Figur 32 – Fordelingen av kalsium i korrosjonsproduktene dannet på den rene kupongen etter andre forsøk.....	59
Figur 33 – FT-IR-spekter av naturlig kalsiumkarbonat (CaCO ₃).....	59
Figur 34 – Oversiktsbilde av området hvor det ble gjennomført grunnstoffordelingsanalyse av den delte prøven fra landlig arkeologisk kontekst, andre forsøk	60
Figur 35 – Nærbilde av området hvor det ble gjennomført grunnstoffordelingsanalyse av den delte prøven fra landlig arkeologisk kontekst, andre forsøk	60

Figur 36 – Fordelingen av klor i området hvor det ble gjennomført grunnstofffordelingsanalyse av den delte prøven fra landlig arkeologisk kontekst, andre forsøk	60
Figur 37 – Oversiktsbilde av området hvor det ble gjennomført grunnstofffordelingsanalyse av den delte marinarkeologiske prøven, andre forsøk.....	61
Figur 38 – Nærbilde av området hvor det ble gjennomført grunnstofffordelingsanalyse av den delte marinarkeologiske prøven, andre forsøk	61
Figur 39 – Fordelingen av klor i området hvor det ble gjennomført grunnstofffordelingsanalyse av den delte marinarkeologiske prøven, andre forsøk.....	61
Figur 40 – FT-IR-spektrene av naturlig sideritt og utfellingsproduktene på den rene kupongen etter tredje forsøk med arkeologisk materiale, samt bilde av kupongen	62
Figur 41 – Oversiktsbilde av utfellingsproduktene på den rene kupongen, tredje forsøk .	63
Figur 42 – Nærbilde av utfellingsproduktene på den rene kupongen, tredje forsøk	63
Figur 43 – Tverrsnittet av den rene kupongen og fordeling av kalsium i korrosjonsproduktene dannet på denne, tredje forsøk.....	63
Figur 44 – Tverrsnittet av den på forhånd korroderte kupongen, tredje forsøk	63
Figur 45 – Nærbilde av tverrsnittet til den ikke delte prøven fra landlig arkeologisk kontekst, tredje forsøk	64
Figur 46 – Nærbilde av tverrsnittet til den marinarkeologiske prøven, tredje forsøk	64
Figur 47 – Ytterligere et nærbilde av den ikke delte prøven fra landlig arkeologisk kontekst, tredje forsøk	64
Figur 48 – Nærbilde av den delte prøven fra landlig arkeologisk kontekst, tredje forsøk	64
<i>Tabeller:</i>	
Tabell 1 – De ulike parameterne for samtlige av forsøkene	44

I vedleggene:

Fotografier:

Foto 13 – Kupong#1, før testing av epoksy (ca. 12,5x forstørret)	89
Foto 14 – Kupong#1, etter 16 dager i korrosivt miljø (ca. 12,5x forstørret)	89
Foto 15 – Kupong#1, etter 21 dager i korrosivt miljø (ca. 12,5x forstørret)	89
Foto 16 – Kupong#2, før testing av epoksy (ca. 14x forstørret)	89
Foto 17 – Kupong#2, etter 16 dager i korrosivt miljø (ca. 14x forstørret)	89
Foto 18 – Kupong#2, etter 21 dager i korrosivt miljø (ca. 14x forstørret)	89
Foto 19 – Spiker#1, før testing av epoksy (ca. 19x forstørret)	90
Foto 20 – Spiker#1, etter 16 dager i korrosivt miljø (ca. 19x forstørret)	90
Foto 21 – Spiker#1, etter 21 dager i korrosivt miljø (ca. 19x forstørret)	90
Foto 22 – Spiker#2, før testing av epoksy (ca. 19x forstørret)	90

Foto 23 – Spiker#2, etter 16 dager i korrosivt miljø (ca. 19x forstørret)	90
Foto 24 – Spiker#2, etter 21 dager i korrosivt miljø (ca. 19x forstørret)	90
Foto 25 – Referanseprøve#1, før eksponering for korrosivt miljø (ca. 20,5x forstørret) .	90
Foto 26 – Referanseprøve#1, etter 16 dager i korrosivt miljø (ca. 20,5x forstørret)	90
Foto 27 – Referanseprøve#1, etter 21 dager i korrosivt miljø (ca. 20,5x forstørret)	90
Foto 28 – Referanseprøve#2, før eksponering for korrosivt miljø (ca. 19x forstørret)	90
Foto 29 – Referanseprøve#2, etter 16 dager i korrosivt miljø (ca. 19x forstørret)	90
Foto 30 – Referanseprøve#2, etter 21 dager i korrosivt miljø (ca. 19x forstørret)	90
Foto 31 – Metalloverflaten under epoksydekket på kupong#1, etter 30 dager i korrosivt miljø (ca. 12,5x forstørret)	91
Foto 32 – Undersiden av epoksydekket fra kupong#1, etter 30 dager i korrosivt miljø (ca. 12,5x forstørret).....	91
Foto 33 – Metalloverflaten under epoksydekket på kupong#2, etter 30 dager i korrosivt miljø (ca. 14x forstørret)	91
Foto 34 – Undersiden av epoksydekket fra kupong#2, etter 30 dager i korrosivt miljø (ca. 14x forstørret).....	91
Foto 35 – Metalloverflaten under epoksydekket på spiker#1, etter 30 dager i korrosivt miljø (ca. 19x forstørret)	91
Foto 36 – Undersiden av epoksydekket fra spiker#1, etter 30 dager i korrosivt miljø (ca. 19x forstørret).....	91
Foto 37 – De rene kupongene benyttet i det innledende forsøket.....	92
Foto 38 – De på forhånd korroderte kupongene benyttet i det innledende forsøket.....	92
Foto 39 – Representativ fremstilling av de rene kupongene benyttet som kontroll og referanse sammen med det arkeologiske materialet.....	92
Foto 40 – De på forhånd korroderte kupongene benyttet i forsøkene med det arkeologiske materialet.....	92
Foto 41–42 – Løkke#1	98
Foto 43–44 – Løkke#2	98
Foto 45–48 – F-1035217	99-100
Foto 49–51 – F-1006651	100-101
Foto 52–55 – C-36375	102
Foto 56–57 – F-1007688.....	103
Foto 58–61 – F-1007715.....	103-104
Foto 62–65 – F-1035200	104-105
Foto 66–69 – F-1008503.....	105-106
Foto 70 – Reaktoroppsettet	108
Foto 71 – Naturlig dannet sideritt med kryolitt.....	109
Foto 72 – Ren naturlig dannet siderittkrystall.....	109
Foto 73 – De rene kupongene før de ble hatt i sideritt-reaktoren, innledende forsøk.....	111

Foto 74 – To av de rene kupongene etter avsluttet forsøk, innledende forsøk	111
Foto 75 – De på forhånd korroderte kupongene før forsøket, innledende forsøk.....	114
Foto 76 – De på forhånd korroderte kupongene etter avsluttet forsøk, innledende forsøk	114
Foto 77–79 – De to rene og den korroderte kupongen etter avsluttet forsøk, første forsøk	118
Foto 80–82 – De to rene og den korroderte kupongen etter avsluttet forsøk, andre forsøk	132
Foto 83–85 – De to rene og den korroderte kupongen etter avsluttet forsøk, tredje forsøk	143

Figurer:

Figur 49 – XRF-spekteret som ble dannet av måling av en av de rene kupongene	93
Figur 50 – Området fra 0,00–15,00 kV av XRF-spekteret av en av de rene kupongene	94
Figur 51 – Det samme området som i figur 50, men med bakgrunnsmåling	94
Figur 52 – Samtlige av spektrene fra XRF-måling av kupongen med identifiserte grunnstoffer	95
Figur 53 – FT-IR-spekter av naturlig dannet sideritt.....	109
Figur 54 – FT-IR-spekter av utfellingsproduktene på de rene kupongene, innledende forsøk.....	111
Figur 55 – Oversiktsbilde av krystallene på den rene kupongen, innledende forsøk.....	112
Figur 56 – Nærbilde av krystallene på den rene kupongen, innledende forsøk	112
Figur 57 – Oversiktsbilde av området hvor det ble gjennomført grunnstoffordelingsanalyse av den rene kupongen, innledende forsøk.....	113
Figur 58–60 – Fordelingen av de ulike grunnstoffene fra analyseområdet i figur 57	113
Figur 61 – Spekteret dannet av analysen av området i figur 57	113
Figur 62 – FT-IR-spekter av utfellingsproduktene på de på forhånd korroderte kupongene, innledende forsøk	114
Figur 63 – Oversiktsbilde av krystallene på den på forhånd korroderte kupongen, innledende forsøk	115
Figur 64 – Nærbilde av krystallene på den på forhånd korroderte kupongen, innledende forsøk.....	115
Figur 65 – Områder på den på forhånd korroderte kupongen hvor det ble gjennomført grunnstoffanalyse, innledende forsøk	116
Figur 66–69 – Spektrene dannet ved analysene vist i figur 65.....	116
Figur 70 – Område av den på forhånd korroderte kupongen hvor det ble gjennomført grunnstoffordelingsanalyse	116
Figur 71–76 – Fordelingen av de ulike grunnstoffene identifisert i området vist i figur 70	117
Figur 77 – FT-IR-spekteret dannet av utfellingsproduktene på den ene rene kupongen, første forsøk.....	118

Figur 78 – Oversiktsbilde av krystallene på den rene kupongen, første forsøk	119
Figur 79 – Nærbilde av krystallene på den rene kupongen, første forsøk	119
Figur 80 – Punktene på overflaten av den rene kupongen hvor det ble gjennomført grunnstoffanalyser, første forsøk.....	119
Figur 81–84 – Spektrene dannet av undersøkelsene vist i figur 80.....	119-120
Figur 85–86 – Punkter og områder hvor det ble gjennomført grunnstoffanalyse i tverrsnittet av den rene kupongen, første forsøk	120
Figur 87–94 – Spektrene dannet av analysene gjort i områdene vist i figur 85 og 86 ..	120-1
Figur 95 – Punktene i tverrsnittet av den på forhånd korroderte kupongen hvor det ble gjennomført grunnstoffanalyse, første forsøk	121
Figur 96–100 – Spektrene dannet av analysene gjort i området vist i figure 95	121-122
Figur 101–102 – Området i tverrsnittet av den delte prøven fra landlig arkeologisk kontekst hvor det ble gjennomført grunnstoffanalyse, første forsøk	122
Figur 103–106 – Spektrene dannet av analysene gjort i området vist i figur 101–102 .	122-3
Figur 107–108 – Ytterligere et område av tverrsnittet av den delte prøven fra landlig arkeologisk kontekst hvor det ble gjennomført grunnstoffanalyse, første forsøk.....	123
Figur 109–115 – Spektrene dannet av analysene gjort i området vist i figur 107–108 .	123-4
Figur 116–117 – Området av en slaggpore i den delte prøven fra landlig arkeologisk kontekst hvor det ble gjennomført grunnstoffordelingsanalyse, første forsøk.....	124
Figur 118–121 – Fordelingen av de ulike grunnstoffene i det analyserte området vist i figur 116–117	125
Figur 122 – Fordelingen av klor illustrert i bildet av analyseområdet	125
Figur 123–127 – Området av et annet område tverrsnittet av den delte prøven fra landlig arkeologisk kontekst hvor det ble gjennomført grunnstoffordelingsanalyse, første forsøk	126
Figur 128–131 – Fordelingen av de ulike grunnstoffene i det analyserte området vist i figur 123–127	126-127
Figur 132 – Området av tverrsnittet til den udelte prøven fra landlig arkeologisk kontekst hvor det ble gjennomført grunnstoffanalyse, første forsøk	127
Figur 133–139 Spektrene dannet av analysene gjort i området vist i figur 132	127-128
Figur 140–141 – Området i tverrsnittet av den udelte prøven fra landlig arkeologisk kontekst hvor det ble gjennomført grunnstoffordelingsanalyse, første forsøk.....	128
Figur 142–147 – Fordelingen av de ulike grunnstoffene i det analyserte området vist i figur 140–141	129
Figur 148 – Området av tverrsnittet til den marinarkeologiske prøven, hvor det ble gjennomført grunnstoffanalyse, første forsøk	130
Figur 149–154 – Spektrene dannet av analysene gjort i området vist i figur 148.....	130
Figur 155–156 – Området i tverrsnittet av den marinarkeologiske prøven hvor det ble gjennomført grunnstoffordelingsanalyse, første forsøk	131

Figur 157–159 – Fordelingen av de ulike grunnstoffene i det analyserte området vist i figur 155–156	131
Figur 160 – FT-IR-spekteret dannet av utfellingsproduktene fra den ene rene jernkuponen etter avsluttet forsøk, andre forsøk	132
Figur 161 – Oversiktsbilde av utfellingsproduktene på den ene rene kupongen, andre forsøk	133
Figur 162 – Nærbilde av krystallene dannet på den ene rene kupongen, andre forsøk	133
Figur 163 – Området av tverrsnittet av den rene kupongen hvor det ble gjort grunnstoffanalyse, andre forsøk	133
Figur 164–167 – Spektrene dannet av analysene gjort i området vist i figur 163	133
Figur 168 – Området av tverrsnittet av den rene kupongen hvor det ble gjennomført grunnstofffordelingsanalyse, andre forsøk	134
Figur 169–174 – Fordelingen av de ulike grunnstoffene i det analyserte området vist i figur 168	134
Figur 175 – Området av tverrsnittet av den på forhånd korroderte kupongen hvor det ble gjennomført grunnstoffanalyse, andre forsøk	135
Figur 176–181 – Spektrene dannet av analysene gjort i området vist i figur 175	135
Figur 182–183 – Området av tverrsnittet av den delte prøven fra landlig arkeologisk kontekst hvor det ble gjennomført grunnstoffanalyse, andre forsøk	136
Figur 184–190 – Spektrene dannet av analysene gjort i området vist i figur 182–183	136
Figur 191–192 – Området av tverrsnittet av den delte prøven fra landlig arkeologisk kontekst hvor det ble gjennomført grunnstofffordelingsanalyse, andre forsøk	137
Figur 193–196 – Fordelingen av de ulike grunnstoffene i det analyserte området vist i figur 191–192	137
Figur 197–198 – Området av tverrsnittet av den marinarkeologiske prøven hvor det ble gjort grunnstoffanalyse, andre forsøk	138
Figur 199–205 – Spektrene dannet av analysene gjort i området vist i figur 197–198	138
Figur 206 – Område av tverrsnittet av den marinarkeologiske hvor det ble gjennomført grunnstofffordelingsanalyse, andre forsøk	139
Figur 207–210 – Fordelingen av de ulike grunnstoffene i det analyserte området vist i figur 206	139
Figur 211–212 – Området av tverrsnittet av den ene udelte prøven fra landlig arkeologisk kontekst hvor det ble gjennomført grunnstoffanalyse, andre forsøk	140
Figur 213–216 – Spektrene dannet av analysene gjort i området vist i figur 211–212	140
Figur 217–218 – Området av tverrsnittet av den andre udelte prøven fra landlig arkeologisk kontekst hvor det ble gjennomført grunnstoffanalyse, andre forsøk	141
Figur 219–223 – Spektrene dannet av analysene gjort i området vist i figur 217–218	141
Figur 224 – Området av tverrsnittet av den andre udelte prøven fra landlig arkeologisk kontekst hvor det ble gjennomført grunnstofffordelingsanalyse, andre forsøk	142

Figur 225–227 – Fordelingen av de ulike grunnstoffene i det analyserte området vist i figur 224	142
Figur 228 – FT-IR-spekter av utfellingsproduktene på den ene rene kupongen etter avsluttet forsøk, tredje forsøk.....	143
Figur 229 – Oversiktsbilde av utfellingsproduktene på den ene rene kupongen, tredje forsøk.....	144
Figur 230 – Nærbilde av utfellingsproduktene på den rene kupongen, tredje forsøk	144
Figur 231 – Område av tverrsnittet av den ene rene kupongen hvor det ble gjennomført grunnstoffanalyse, tredje forsøk	144
Figur 232–237 – Spektrene dannet av analysene gjort i området vist i figur 231	144
Figur 238 – Området i tverrsnittet av den ene rene kupongen hvor det ble gjennomført grunnstofffordelingsanalyse, tredje forsøk	145
Figur 239–242 – Fordelingen av de ulike grunnstoffene i det analyserte området vist i figur 238	145
Figur 243 – Fordelingen av kalsium illustrert over bildet av tverrsnittet av den rene kupongen	145
Figur 244–245 – Området av tverrsnittet av den på forhånd korroderte kupongen hvor det ble gjennomført grunnstoffanalyse, tredje forsøk	146
Figur 246–253 – Spektrene dannet av analysene gjort i området vist i figur 244–245	146
Figur 254–255 – Området av tverrsnittet av den udelte prøven fra landlig arkeologisk kontekst hvor det ble gjennomført grunnstofffordelingsanalyse, tredje forsøk.....	147
Figur 256–263 – Spektrene dannet av analysene gjort i området vist i figur 254–255	147
Figur 264–265 – Området i tverrsnittet av den marinarkeologiske prøven hvor det ble gjennomført grunnstoffanalyse, tredje forsøk	148
Figur 266–270 – Spektrene dannet av analysene gjort i området vist i figur 264–265	148
Figur 271–274 – Området av tverrsnittet av den delte prøven fra landlig arkeologisk kontekst hvor det ble gjennomført grunnstoffanalyse, tredje forsøk	149
Figur 275–280 – Spektrene dannet av analysene gjort området vist i figur 271–274	149
Figur 281 – Området av tverrsnittet av den delte prøven fra landlig arkeologisk kontekst hvor det ble gjennomført grunnstofffordelingsanalyse, tredje forsøk	150
Figur 282–288: Fordelingen av de ulike grunnstoffene det analyserte området vist i figur 281	150

Tabeller:

Tabell 2 – De registrerte grunnstoffene ved XRF-måling av en av kupongene	96
--	----

Radiografi:

Opptak 1 – Løkke#1	98
Opptak 2 – Løkke#2	98
Opptak 3 – F-1035217.....	100
Opptak 4 – F-1006651.....	101

Opptak 5 – C-36375	102
Opptak 6 – F-1007688.....	103
Opptak 7 – F-1007715.....	104
Opptak 8 – F-1035200.....	105
Opptak 9 – F-1008503.....	106

Innledning

Tilstanden til arkeologisk jern er generelt varierende og avhengig av miljøet i den aktuelle konteksten. Funn av arkeologisk jern i myrer og våtmarksområder kan ofte være av bedre bevaringsgrad, da bevaringspotensialet i slike områder har vist seg å øke med dybden (Matthiesen, Salomonsen og Sørensen, 2004:1455–1456). Analyser av korrosjonsproduktene på gjenstander av jern fra områder av denne typen har vist at disse delvis, i hovedsak eller i sin helhet har bestått av jernkarbonatet sideritt (FeCO_3) (Matthiesen, Hilbert og Gregory, 2003:186; Saheb *et al.*, 2009:100). Sideritt er et korrosjonsprodukt som er tilskrevet en passiverende effekt på korrosjonsprosessen, ved at dannelsen og vedlikeholdelsen av et sideritt-lag på gjenstandens overflate virker hemmende på dissosieringen av Fe^{2+} -ioner fra metallet og generelt virker som en diffusjonsbarriere (Li *et al.*, 2013:12). Sideritt er i tillegg en dårlig elektrisk leder, hvilket hindrer elektroner fra metallet å nå systemets katode (Garverick, 1994:260).

Normalt dannes sideritt-lag på arkeologiske gjenstander av jern i oksygenfrie og karbonatholdige kontekster som har en svakt sur, nært nøytral pH-verdi (Matthiesen, Hilbert og Gregory, 2003:188). Men utfellingen av sideritt påvirkes også av temperatur, samt kontekstens innhold av kloridioner og løste Fe^{2+} -ioner. Sideritt som korrosjonsprodukt er likevel avhengig av at miljøet i konteksten er stabilt. De endringene som en eventuell utgravning vil innebære, medfører at produktet etter bare få timer oksiderer (Scott og Eggert, 2009:54). Ved kort å trekke frem enkelte elementer av og observasjoner gjort under ulik forskning gjennomført på sideritt, vil de påfølgende avsnittene lede frem til denne undersøkelsens problemstilling.

Prosjektets forskningsmessige sammenheng

Antagelig som en følge av oksideringen ved utgravning, har sideritt relativt sjeldent blitt identifisert i korrosjonskappen på arkeologisk materiale (Matthiesen, Hilbert og Gregory, 2003:183). Det at produktet tilsynelatende er fraværende, kan følgelig ha bidratt til begrenset vektlegging av sideritt som korrosjonsprodukt, både knyttet til konservering av materialet og den arkeologiske tolkningen av det. Dette kan igjen ha vært en medvirkende årsak til at mindre fokus og forskning har vært viet sideritt, både innen arkeologi og konservering. Sideritt er likevel observert på arkeologisk jern fra områder som Nydam Mose i Danmark, Glinet og Saint-Louis i Frankrike.

Under en utgravning ved Nydam Mose i 1994 ble det funnet jerngjenstander av ulik

bevaringsgrad tett ved hverandre, hvor noen var særdeles godt bevart (Matthiesen, Salomonsen og Sørensen, 2004:1453). De bedre bevarte gjenstandene antas følgelig å ha vært deponert direkte ned i det miljøet som er gunstig for dannelselse av sideritt. Hvorimot de mindre godt bevarte gjenstandene antas først å ha korrodert i oksiderende omgivelser, før det reduserende og bevarende miljøet naturlig har utviklet seg rundt dem, og at de fra da av har vært bevart i deres daværende tilstand (Gregory og Matthiesen, 2012:482).

Da det korrosjonspassiverende sideritt-laget tilsynelatende kan bevare gjenstandene i konteksten, gitt at miljøet er stabilt, har funnet av disse også bidratt til at korrosjonsproduktet, fra begynnelsen av det 21. århundre, har blitt viet ny oppmerksomhet i debatten om bevaring av arkeologisk jern *in situ* (Gregory og Matthiesen, 2012:479). Forskning i tilknytning til denne debatten har ved flere anledninger involvert oppbevaring av moderne jernkupper i arkeologiske kontekster hvor miljøet har vært gunstig for siderittvekst (Fell og Williams, 2007:2). Fordi sideritt hemmer korrosjon av jern og således bevarer gjenstandene over svært lange tidsperioder i gitte arkeologiske kontekster, har deler av forskningen på sideritt imidlertid vært utført i samarbeid med institusjoner som forsker på håndtering av radioaktivt avfall. Her har det arkeologiske materialet blitt benyttet for å analogere deler av et mulig oppbevaringssystem (Saheb *et al.*, 2011:1100).

I olje- og gassindustrien har det vært gjort omfattende forskning på dannelselse og utfelling av sideritt. Rørledningene brukt til transport av olje og gass er nemlig ofte laget av lavkarbonstål. Siden CO₂ pumpes gjennom disse, utvikler dette gunstige forhold for utfelling og vekst av sideritt, med påfølgende fortetning av rørene (Jiang *et al.*, 2013:15). Denne forskningen omhandler blant annet korrosjonsproduktets egenskaper ved endring av de ulike parameterne som er nødvendig for at produktet dannes.

Forskningen gjort på sideritt har likevel i større eller mindre grad omhandlet enten vekst av sideritt på rene jernkupper i ulike miljøer, eller analyse av sideritt i korrosjonskappen på arkeologisk materiale. I sistnevnte tilfelle har det åpenbart ikke vært mulig å observere korrosjonskappen før utfellingen av sideritt og hvordan siderittvekst har påvirket den. I litteraturen som forfatteren kjenner til, beskrives bare ett forsøk hvor arkeologisk materiale eksperimentelt har blitt oppbevart i et syntetisert miljø, gunstig for siderittvekst (Saheb *et al.*, 2010:1100–1108). Den pågående forskningen har altså fra flere vinkler bidratt til økt kunnskap om sideritts egenskaper som korrosjonsprodukt og hvordan det passiverer korrosjonsprosessen av jern. Den foreløpige forskningen har imidlertid kun bidratt til

begrenset kunnskap om og forståelse av hvordan veksten av sideritt påvirker korrosjonskappen som allerede er dannet rundt det arkeologiske jernet, før materialet har kommet inn i et korrosjonshemmende miljø.

For gjenstandens arkeologiske tolkning og konserveringsbehandling vil dette være av større betydning, da det i korrosjonskappen som er dannet på arkeologisk jern, potensielt kan bevares informasjon om den gitte gjenstandens originale form, arkeologiske kontekst og tilvirkning (Cronyn, 1990:184; English Heritage, 2008:11). Men også rester av belegg/innlegg av edlere metall, og mineralisert organisk materiale som har ligget i metallets umiddelbare nærhet i den arkeologiske konteksten, kan bevares i korrosjonsproduktene (English Heritage, 2008:11). Fordi det er usikkert hvordan endringen i miljø fra et oksiderende til et reduserende miljø som er gunstig for siderittdannelse, med påfølgende siderittvekst, påvirker korrosjonskappen, er det dermed også usikkert om og hvordan dette påvirker informasjonen som korrosjonskappen potensielt inneholder.

Tatt i betraktning at kloridioner generelt har en korrosjonsfremmende og ødeleggende effekt på arkeologisk jern (Selwyn, Sirois og Argyropoulos, 1999:220; Barker, Kendell og O'Shea, 1982:24), er det derfor oppsiktsvekkende at forskning utført ved Universitetet i Ohio indikerer at økt konsentrasjon av kloridioner indirekte virker korrosjonshemmende og dermed bevarende i miljøer som er gunstig for siderittdannelse (Jiang og Nešić, 2009:5; Jiang og Nešić, 2009b:6; Jiang *et al.*, 2013:16). Ved høy kloridkonsentrasjon i den arkeologiske konteksten vil normalt jernoksidhydroksidet akagnitt (β -FeO(OH)) dannes etter utgravning. Akagnitt er et ustabilt korrosjonsprodukt som akselererer korrosjon ved frigivelse av kloridioner, med påfølgende ødeleggelse og tap av korrosjonskappe, gjenstand og deres iboende informasjon (Knight, 1990:39). Dannet sideritt vil angivelig raskt oksidere etter utgravning, og korrosjonen av det arkeologiske jernet vil generelt fortsette hvis gjenstanden ikke behandles. Imidlertid har sideritt blitt beskrevet som stabilt etter utgravning, hvis det har vært oppbevart tørt, hvilket altså ikke er i overensstemmelse med generelle observasjoner gjort av ubehandlet arkeologisk jern (Matthiesen, Hilbert og Gregory, 2003:191).

Formålet med denne undersøkelsen vil dermed bli å oppnå innsikt i hvordan siderittkrystaller vokser og utvikler et sideritt-lag i korrosjonskappen på arkeologisk jern. Gjennom å studere siderittveksten, vil det også bli mulig å observere hvordan denne påvirker korrosjonskappen, og dermed indikere hvordan korrosjonskappens potensielle informasjon påvirkes av siderittvekst. Og i tillegg, ved å observere hvordan kloridionene påvirker og påvirkes av siderittvekst, vil dette kunne bidra til forståelse for hvordan sideritt i korrosjonskappen kan

være stabiliserende, uten dannelse av akagnitt etter utgravning. Problemstillingen for denne undersøkelsen blir følgelig todelt:

Hvordan vil potensiell informasjon i korrosjonskappen på arkeologisk jern og dens innhold av kloridioner påvirkes av siderittvekst?

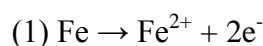
og

Kan det i siderittvekst ligge et potensiale for stabilisering av arkeologisk jern også *ex situ*?

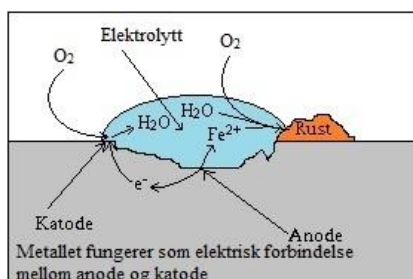
I den følgende teksten vil det i kapittel 1 redegjøres for generell korrosjon av jern i arkeologisk kontekst. I kapittel 2 redegjøres det kort for hvilken informasjon som potensielt kan observeres i den dannende korrosjonskappen. Kapittel 3 gir en introduksjon til ulike kontekster hvor sideritt er identifisert i korrosjonsproduktene på arkeologisk jern. Deretter vil teksten i kapittel 4 beskrive og redegjøre for dannelse av siderittkrystaller, samt faktorer som påvirker deres vekst, stabilitet og oppløsning. Dette setter den teoretiske rammen for oppgaven og legger grunnlaget som oppgavens metodekapittel, kapittel 5, bygger på. Forsøkene beskrives i kapittel 6. Resultatene vil presenteres og diskuteres i kapittel 7, etterfulgt av konklusjon med avsluttende kommentarer og forslag til videre forskning.

Generell korrosjon av arkeologisk jern

Jernmalm er termodynamisk mer stabilt enn metallisk jern (det har høyere entropi). Derfor eksisterer normalt jern som malm ved jordoverflaten, og følgelig vil korrosjonen av metallisk jern generelt være en spontan prosess (Zumdahl, 1998:469). Dette gjør at gjenstander av jern i de fleste arkeologiske kontekster korroderer (Walker, 1982:58). I de aktive områdene av et korrosjonssystem vil det alltid være en bevegelse mot ladningsbalanse, hvor konsentrasjonen av positiv og negativ ladning i systemet naturlig vil søke utligning (Selwyn, 2004b:295). Korrosjon er videre en elektrokjemisk prosess som krever en anode, en katode, samt en elektrisk leder og en ionisk forbindelse (elektrolytt) mellom de to (Selwyn, 2004:20). Ved korrosjon av jern vil det metalliske jernet fungere som systemets anode og frigi Fe^{2+} -ioner via oksidasjonsprosessen ved:



(Knight, 1990:38; Selwyn, Sirois og Argyropoulos, 1999:217). Men fordi de løste ionene



Figur 2: Forenklet fremstilling

av generell korrosjon av jern ved tilstedeværelse av O_2 og fuktighet (likning 1, 2 og 6).

Grå – metallisk jern, blå – vandrdåpe, oransje – rust (tilpasset etter www.gsu.edu, 2001).

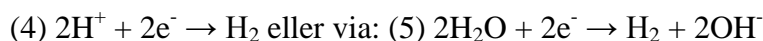
etterlater seg to elektroner for hvert løste Fe^{2+} -ion, vil det bygges opp et overskudd av negativ ladning i metallet (Turner-Walker, 2008:50). For at ytterligere Fe^{2+} -ioner skal kunne løses, må derfor elektronene forbrukes i samme hastighet som de produseres, og det er også i hovedsak disse reaksjonene som styrer korrosjonshastigheten (Walker, 1982:58 og 59).

Elektronene ledes dermed via systemets elektriske forbindelse fra anoden til katoden hvor de forbrukes. I begynnelsen vil katoden også befinne seg ved metalloverflaten (Knight, 1990:38). Ved tilstedeværelsen av metaller med høyere affinitet for elektroner i kontakt med jernet, vil dette danne en galvanisk korrosjonscelle, hvor jernet korroderer til fordel for det andre metallet,

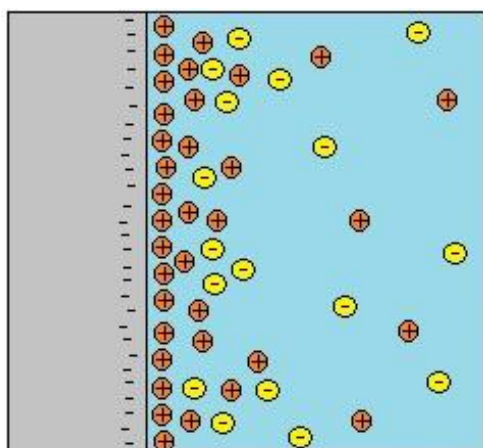
hvilket vil fungere som systemets katode (Turner-Walker, 2008:54). I kontekster med tilgang på oksygen skjer forbruket av elektroner oftest ved reduksjon av oksygenet via:



I reduserende miljøer skjer dette oftest ved dannelse av hydrogengass via:



(Selwyn, 2004:21). Selv om disse reaksjonene er de mest vanlige, kan også forbruket av elektroner skje ved reduksjon av andre forbindelser i systemets elektrolytt (Turgoose, 1985:14).



Figur 3: Grå – metallisk jern med overskudd av negativ ladning, blå – elektrolytt, oransje sirkler – positivt ladde ioner (kationer) som danner et positivt lag ved metalloverflaten, gule sirkler – negativt ladede ioner (anioner) fra elektrolytten som tiltrekkes det positivt ladede laget (etter Turner-Walker, 2008:49).

De frigjorte Fe^{2+} -ionene vil, som følge av metallens negative ladning, danne et positivt ladet lag av løste Fe^{2+} -ioner ved metalloverflaten (Turner-Walker, 2008:49). Etter hvert som det frigis stadig flere Fe^{2+} -ioner, vil dette laget mettes, og løste Fe^{2+} -ioner vil derfor diffundere bort fra anoden (Selwyn, Sirois og Argyropoulos, 1999:218). Fe^{2+} -ionene beveger seg i systemets elektrolytt, dannet av vannet eller fuktigheten i konteksten, de gjennomgår sekundære reaksjoner og feller ut som korrosjonsprodukter avhengig av systemets fuktighet, pH og elektrolyttens sammensetning (Scott og Eggert, 2009:99). I

begynnelsen kan utfellingen av jernoksider danne en film, som i gunstige miljøer vil dekke gjenstanden og ha en passiverende effekt på korrosjonen (Walker, 1982:58). I de ulike kontekstene vil det imidlertid generelt også være nok oppløste salter til at elektrolytten får god konduktivitet, noe som er nødvendig for bevegelse av ionene og følgelig korrosjon (Knight, 1990:38).

I elektrolytten ved metallet vil det etter hvert også dannes andre positivt ladede ioner (kationer), som $\text{Fe}(\text{OH})^+$ og H^+ , som sammen med Fe^{2+} -ionene, vil bevege seg vekk fra anoden for å opprettholde ladningsnøytralitet i elektrolytten. Samtidig vil også negativt ladede ioner (anioner) fra miljøet rundt bevege seg innover mot anoden (North og MacLeod, 1987:69–70). Disse kan være OH^- -ioner, dannet ved reduksjon av oksygen eller vann ved katoden, men det kan også være SO_4^{2-} eller Cl^- ioner, som oftest er til stede i jorden (Knight, 1990:38). Siden det generelt er større innhold av klorider i de ulike arkeologiske kontekstene,

i tillegg til at disse er svært mobile, vil det oftest være disse som står for å motvirke den positive ladningen ved metalloverflaten (Selwyn, Sirois og Argyropoulos, 1999:218). Følgelig opprettholdes en høy konsentrasjon av kloridioner ved metalloverflaten siden den kontinuerlige korrosjonen stadig frigir flere Fe^{2+} -ioner (Knight, 1990:38). Kloridionene akselererer i tillegg korrosjonen av jern ved at de trenger inn i passiverende oksidfilmer dannet på metalloverflaten, ødelegger disse og vedlikeholdelsen av dem. De akselererer også korrosjon ved deres kapasitet til å danne løselige salter, og i tillegg ved deres evne til å øke elektrolyttens konduktivitet (Selwyn, Sirois og Argyropoulos, 1999:220; Barker, Kendell og O'Shea, 1982:24).

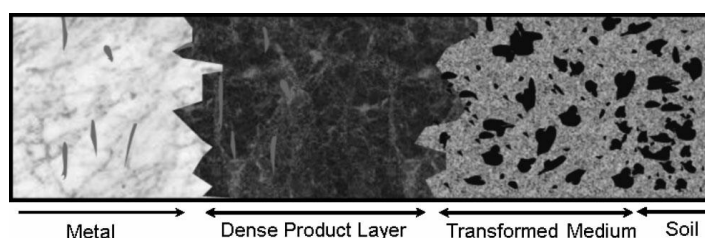
Fordi de løste Fe^{2+} -ionene reagerer med vannet i elektrolytten, hydrolyseres og dermed danner $\text{Fe}(\text{OH})^+$ og H^+ -ioner, opprettholdes også en lav pH-verdi ved anoden (Selwyn, Sirois og Argyropoulos, 1999:217–218). Dette er en selvforsterkende effekt da H^+ og Cl^- ionene akselererer oppløsningen av jernet, som igjen øker konsentrasjonene av Cl^- og H^+ -ioner (Selwyn, Sirois og Argyropoulos, 1999:219). De dannede $\text{Fe}(\text{OH})^+$ -ionene vil også hydrolyseres til utfellingsproduktet $\text{Fe}(\text{OH})_2$, hvilket danner ytterligere H^+ -ioner (Selwyn, 2004b:294–295). Elektrolytten ved metalloverflaten vil med andre ord holde en lav pH-verdi og større konsentrasjoner av Cl^- og Fe^{2+} -ioner.

Utfellingsproduktene og dannelsen av en korrosjonskappe

Når $\text{Fe}(\text{OH})_2$ feller ut i miljøer med tilgang på oksygen, oksideres dette lett og kan danne Fe^{2+} - Fe^{3+} -mellomprodukter, som grønn rust (*GR*-produkter) og/eller magnetitt (Fe_3O_4) (Selwyn, 2004b:295). *GR*-produktene har en lagstruktur med positivt ladede jernhydroksidplater, hvor den positive ladningen kompenseres for ved interkalasjon av anioner i strukturen (Selwyn, 2004b:295). Men fordi *GR*-produktene raskt oksiderer til jernoksidhydroksider i kontakt med oksygen, er de sjeldent identifisert som korrosjonsprodukter (Selwyn, 2004b:295). *GR*-produktene er videre et korrosjonsprodukt som feller ut i nøytrale til basiske løsninger, og fordi Cl^- -ionene som vist ofte vil være dominerende i naturlige miljøer, er det ofte dette anionet som interkaleres og danner *GRI*(Cl^-) (Gilberg og Seeley, 1981:51). Men også anioner som sulfater (SO_4^{2-}) eller karbonater (CO_3^{2-}) kan interkaleres i *GR*-produktene. *GRI*(Cl^-) omdannes videre ofte til lepidokrokitt ($\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$), med påfølgende treg omdannelse til magnetitt (Gilberg og Seeley, 1981:51). Hvilke *GR*-produkter som dannes, har betydning for hvilke korrosjonsprodukter disse igjen omdannes til, noe som vil bli omtalt senere.

I tillegg til de to sistnevnte, er jernoksider og jernoksidhydroksider som goethitt ($\alpha\text{-FeO(OH)}$), akagnitt ($\beta\text{-FeO(OH)}$), maghemitt ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) og hematitt ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ofte identifisert på jern fra arkeologisk kontekst (Musić *et al.*, 2004:141–142). Utenom de nevnte vil det kunne dannes mange ulike korrosjonsprodukter. Hvilke som dannes og identifiseres, er avhengig av fysiske og kjemiske forhold både før og/eller etter deponisjon og utgravning (Musić *et al.*, 2004:141–142). Dette kan eksempelvis være elektrolyttens komposisjon, miljøets pH, temperatur, oksygentilførsel og stabilitet, samt jernets komposisjon (Turgoose, 1982:2). I tillegg vil faktorene som påvirker korrosjonsprosessen, innbyrdes være nært bundet til hverandre, slik at endringer ved en av disse nødvendigvis vil påvirke de andre (North og MacLeod, 1987:74).

Som følge av fortsatt korrosjon vil de utfelte korrosjonsproduktene etter hvert danne en korrosjonskappe rundt gjenstanden. Med tiden vil de utfelte korrosjonsproduktene omformes til de produktene som er mest termodynamisk stabile i det aktuelle miljøet (Selwyn, Sirois og Argyropoulos, 1999:218). Det vil derfor være disse produktene som i stor grad er til stede på gjenstandene under utgravning (Turgoose, 1982:2). Ofte vil korrosjonsproduktene som danner



Figur 4: Generell fremstilling av

korrosjonsstratigrafien på arkeologiske gjenstander av smidd jern. Fra venstre: metallisk jern med slagginkludsjoner, et tettere lag med korrosjonsprodukter av lavere oksideringsgrad og et ytre mer porøst lag hvor korrosjonsproduktene har høyere oksideringsgrad (Saheb *et al.*, 2009:100).

korrosjonskappen på arkeologisk jern, kunne deles inn i et indre, tettere lag med lavere oksideringsgrad (ofte magnetitt) som ligger inntil den resterende metallkjernen, og et ytre, mindre tett lag som generelt består av goethitt blandet med elementer fra den omkringliggende jorden (Saheb *et al.*, 2008:119; Selwyn, 2004b:295; Knight, 1990:38–39). Som regel vil det også være et

maghemitt-lag mellom disse, men dette er imidlertid ikke alltid like tydelig (Knight, 1982:50). Det innerste laget av magnetitt er elektrisk ledende, mørkt grått og magnetisk, og ofte er det et skarpt skille til maghemitt-laget, som er mørkt, brunt, også magnetisk, men kan inneholde partikler fra jorden rundt. Dette laget glir over i det ikke-magnetiske, ytre, orange-brune goethitt-laget, som heller ikke er elektrisk ledende, men mykere og mer porøst (Knight, 1982:50).

I forbindelse med jern som korroderer i marinarkeologiske kontekster, vil det ofte kunne finnes mange av de samme korrosjonsproduktene som i korrosjonskappene dannet i landlige kontekster, men det vil selvfølgelig også være ulikheter (North og MacLeod, 1987:79). I marinarkeologiske kontekster vil dannelsen av en korrosjonskappe, i likhet med den som er dannet i landlige kontekster, inkorporere materiale fra gjenstandens umiddelbare nærhet (North og MacLeod, 1987:77). Etter hvert vil denne korrosjonskappen ofte også dekket av et lag som hovedsakelig består av kalsiumkarbonat (CaCO_3), utfelt fra konteksten rundt, hvilket ofte blir tykt og i tillegg dekker mer enn bare gjenstanden (Cronyn, 1990:181). Dette dekket danner en barriere med liten porøsitet mellom gjenstanden og miljøet rundt, slik at gjenstanden under korroderer i et mikromiljø (North og MacLeod, 1987:76). Ettersom oksygenet i dette miljøet relativt raskt vil bli brukt opp, vil løste Fe^{2+} -ioner ikke kunne oksidere videre til Fe^{3+} -ioner, men etter hvert bevege seg ut i kalsiumkarbonatdekket, reagere og felle ut der, fremfor å felle ut på gjenstandens overflate (Selwyn, 2004b:295). Imidlertid vil korrosjonsprosessen på innsiden av dette CaCO_3 -dekket i større eller mindre grad være lik den som er observert i landlige kontekster (North og MacLeod, 1987:77).



Foto 1: En kjettingløkke, korrodert i marinarkeologisk kontekst. Denne viser tydelig hvordan metallet har fått en furet overflate som følge av korrosjon i gjenstandens slagpporer (vedlegg 3).

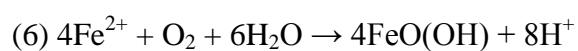
Jern som er benyttet til smiing, inneholder nærmest alltid inklusjoner av slag (Scott og Eggert, 2009:15–16). Under tilvirkningen av gjenstandene blir disse inklusjonene strukket ut i gjenstandens lengderetning, og det vil ofte føre til at gjenstander av smidd jern fra marinarkeologiske kontekster får en fiberliknende, furet overflatestruktur under korrosjonskappen/ CaCO_3 -dekket. Dette oppstår som følge av at elektrolytten med lav pH trenger ned i gjenstandens forlengede slagpporer, hvor den skaper et korrosivt miljø, slik at korrosjonen også foregår på metallets overflate inne i gjenstanden (North og MacLeod, 1987:77). Dette kan også forekomme i landlige kontekster, men miljøet i marine kontekster er ofte mye mer aggressivt på grunn av den økte kloridkonsentrasjonen.

Dannelsen av korrosjonskappen gjør at katoden etter hvert flyttes fra metalloverflaten. Katoden må likevel opprettholde god elektrisk forbindelse til det gjenværende metallet og vil derfor som regel befinne seg i de ytre områdene av korrosjonskappens magnetittlag med tilgang på oksygen (Knight, 1990:38). Som følge av fortsatt korrosjon vil altså elektrolytten

mellom katoden og anoden få en lavere pH, kloridkonsentrasjon ved metalloverflaten vil øke, og de innerste delene av korrosjonskappen blir dermed i praksis fylt av en FeCl_2 -løsning med pH-verdi på ca. 4,8 (Selwyn, Sirois og Argyropoulos, 1999:218; Selwyn, 2004b:295; Knight, 1990:38). Denne pH-verdien er observert ved metalloverflaten på marinarkeologiske gjenstander, så vel som på gjenstander fra landlige kontekster (Selwyn, Sirois og Argyropoulos, 1999:219). Siden oksygenet som diffunderer inn i korrosjonskappen, vil bli redusert så snart det når et sted i korrosjonskappen hvor det er en elektrisk forbindelse til metallet, vil miljøet fra de ytre delene av magnetittlaget og inn til metalloverflaten i større grad også forbli reduserende så lenge korrosjonen fortsetter (Turgoose, 1985:15). Det vil likevel ikke være noe klart definert skille ved katoden hva angår endringen i pH-verdi eller oksygeninnhold, selv om det er her skillelinjen ligger (Turgoose, 1982:5; Turgoose, 1985:13). Dette bekreftes likevel av at elektrolyttens pH og oksygeninnhold øker med avstand fra anoden, og at korrosjonsproduktene ved katoden endres fra magnetitt (som er et delvis oksidert korrosjonsprodukt), til goethitt (et fullstendig oksidert, treverdig korrosjonsprodukt) (Knight, 1990:38).

Etter utgravning

Korrosjonskappene på de fleste arkeologiske gjenstander inneholder altså kloridioner, selv om det er forventet at gjenstander fra landlige kontekster inneholder mindre enn de fra marine kontekster (Turgoose, 1982:4). Ved utgravning vil disse kloridionene være til stede i form av en FeCl_2 -løsning som i større grad består av Fe^{2+} , FeOH^+ og H^+ -ioner, hvor kloridionene ladnings-balanserer løsningen (Selwyn, Sirois og Argyropoulos, 1999:219). Når gjenstanden graves ut, vil tilgangen på oksygen øke dramatisk, elektrolytten vil tørke ut, og innholdet av de ulike ionene/forbindelsene i elektrolytten i korrosjonskappen vil dermed konsentreres (Knight, 1990:40). Den nylige tilgangen på oksygen oksiderer raskt Fe^{2+} -ionene i løsningen som også hydrolyseres via:



slik at jernoksidhydroksider dannes og felles ut, noe som bidrar til ytterligere korrosjon ved dannelse av H^+ -ioner (Selwyn, 2004b:296; Selwyn, Sirois og Argyropoulos, 1999:219). Skjer denne oksidering raskt, vil kun noe av løsningens Fe^{2+} -ioner oksideres til Fe^{3+} -ioner, slik at FeCl_2 krystalliserer ut i korrosjonskappen. FeCl_2 -krystaller er imidlertid svært hygroskopiske og vil tiltrekke fuktighet fra luften rundt, slik at disse igjen løses (Knight, 1982:51). Hvis derimot oksideringen av Fe^{2+} -ionene er treg, vil denne være mer fullstendig, og akagnitt kan

dannes (Knight, 1982:51). Akagnitt er sjeldent et originalt korrosjonsprodukt, da dette dannes ved uttørking, er ustabilt og hydrolyseres til goethitt (Knight, 1990:39; Gilberg og Seeley, 1981:52). Akagnitt kan også omdannes direkte til magnetitt i rett miljø (Gilberg og Seeley, 1981:52). Uansett vil utfelling av nye korrosjonsprodukter inne i korrosjonskappen generelt skade denne fysisk, uavhengig av korrosjonsprodukt¹ (Selwyn, Sirois og Argyropoulos, 1999:220). Akagnitt stabiliseres imidlertid av Cl⁻-ioner i dets struktur, og dannes kun når kloridkonsentrasjonen og Fe²⁺-konsentrasjonen i elektrolytten i korrosjonskappens porer er høy nok til at det også etter dannelsen av produktet vil være kloridioner løst i denne (Rémazeilles og Refait, 2007:856; Selwyn, 1999:220; Selwyn, Sirois og Argyropoulos, 1999:220). Under uttørking av gjenstandene i et miljø med høy konsentrasjon av klorider, vil dannelsen av akagnitt skje før dannelsen av goethitt og lepidokrokitt (Gilberg og Seeley, 1981:50;). Men fordi akagnitt inneholder kloridioner og i tillegg er ustabilt, vil dette i praksis fungere som et kloridion-reservoar. Og siden akagnitt etter relativt kort tid vil omdannes til goethitt, frigis disse kloridionene, som vil forårsake fortsatt korrosjon av gjenstanden (Gilberg og Seeley, 1981:52; Knight, 1990:39). Akagnitt medvirker altså til, og er et tegn på aktiv korrosjon, men er ikke dens årsak (Argo, 1981:42).

¹ Dette skjer med mindre korrosjonsproduktet som dannes, dannes ved omgjøring av korrosjonsproduktene som korrosjonskappen allerede består av, og disse opptar mindre volum per molekyl enn produktet det er dannet av.

Den potensielle informasjonen i korrosjonskappen på arkeologisk jern

Det foregående kapittelet beskrev og ga en generell introduksjon til korrosjon av arkeologiske gjenstander av jern og utviklingen av korrosjonskappen rundt disse. En korrosjonskappe som består av gjenstandens nedbrytningsprodukter og materiale i dens umiddelbare nærhet. I den dannede korrosjonskappen vil det også være mulig å finne informasjon av forskningsmessig verdi om gjenstanden, dens bruksområde og arkeologiske kontekst (Gerwin og Baumhauer, 2000:65).

Siden det er usikkert hvordan korrosjonskappen og informasjonen den potensielt inneholder, påvirkes av siderittvekst, vil det være nødvendig å gå nærmere inn på hvordan denne informasjonen bevares og kan gjenkjennes. En forståelse av dette er viktig i undersøkelsen av gjenstander hvor siderittvekst har forekommet, slik at tolkningen av korrosjonsproduktene dermed blir korrekt. De følgende avsnittene vil derfor kort gå inn på og beskrive hvordan informasjon generelt kan observeres i korrosjonskappen på arkeologiske gjenstander av jern.

Gjenstandens kontekst

Ettersom korrosjonskappen dannes i og dermed også av det omkringliggende miljøet, vil denne ha inkorporert materiale fra konteksten, både fysisk og kjemisk. Bevaringen av materialet kan observeres med og/eller uten mikroskop, eller påvises ved ulike analysemetoder som *X-Ray Diffraction (XRD)*, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)* og *Scanning Electron Microscopy med Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS)*. Slike analyser kan blant annet gi informasjon om korrosjonsproduktenes kjemiske sammensetning, hvor tilstedeværelsen av ulike forbindelser indirekte kan benyttes til å beskrive konteksten.

Ved stor konsentrasjon av sulfater (SO_4^{2-}) i konteksten, og hurtig uttørking ved utgravning, vil jernsulfatet rozenitt ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) krystallisere ut som et hvitt pulver (Knight, 1982:51). Et annet pulveraktig korrosjonsprodukt som kan forekomme ved tilstedeværelsen av sulfater, er det gulgrønne ammonium-jarositt ($(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) (Wang, 2007:127–128).

Sulfatholdige korrosjonsprodukter kan ofte bli observert på arkeologisk materiale fra gravkontekster, hvor svovelet kan stamme fra nedbrytningsprosessen av det organiske materialet (Wang, 2007:128). Tilstedeværelsen av ammoniakk i korrosjonsproduktet vil imidlertid med større sannsynlighet stamme fra bakteriell nedbrytning av proteinene i

menneskelige levninger, men kan også stamme fra nedbrytningen av tekstiler laget av ull (Wang, 2007:129).

Videre vil jernfosfatet vivianitt ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), som ofte er assosiert med nedbrytningen av hydroksyapatitt ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) i benmateriale, gi korrosjonsproduktet en blålig farge (Cronyn, 1990:180 og 275). Et korrosjonsprodukt med klar rød farge vil ofte kunne observeres i korrosjonsproduktet på brente gjenstander av jern (Fell, 2004:514). Dette er hematitt og dannes ved oksidering under høy temperatur (Scott og Eggert, 2009:40).

Bevaring av mineralisert organisk materiale



Foto 2: Mineralisert tekstil (over spennen til høyre) og lær (gjennom løkken til venstre) på en angelsaksisk beltespenne av jern (English Heritage, 2008:16).

Fordi korrosjonskappen på arkeologisk jern inkorporer materiale fra dens umiddelbare nærhet, vil også tilstedeværende av organisk materiale inkorporeres. Mineraliseringen av dette foregår ofte ved at de løste ionene fra jernet beveger seg ut i materialet og danner korrosjonsprodukter som feller ut på og/eller i dette (Edwards, 1989:5; Keepax, 1989:15). Normalt dekker de utfelte korrosjonsproduktene det organiske materialets overflater og danner dermed et negativt avtrykk, med detaljer av høy kvalitet, hvor informasjon på mikronivå kan

hentes ut (Keepax, 1989:15; English Heritage, 2008:7).

Når det gjelder trevirke, vil ofte korrosjonsproduktene ha beveget seg inn i strukturen og felt ut på innsiden, langs celleveggene (Keepax, 1989:15). Når trevirket er fullstendig brutt ned, vil utfellingen av korrosjonsprodukter ha ført til at et avtrykk av treets struktur er bevart, på lik måte som tilfellet vil være med frø, ulike andre plantefibre, horn, gevir, lær og tekstiler (Cronyn, 1990:183). Ikke bare kan tresorten identifiseres ut fra dette avtrykket, men også konstruksjonsdetaljer, teknikker benyttet for tilvirkning og i tillegg nedbrytningsmekanismer vil være observerbare (Edwards, 1989:7; Keepax, 1989:19). Ved ull vil ikke korrosjonsproduktene trenge inn i materialet, men kun legge seg på utsiden av fibre og slik skape en avstøpning (Cronyn, 1990:183).

Gjenstandens originale form

Korrosjonskappen rundt en gjenstand, slik den fremstår ved utgravning, vil normalt ikke kunne indikere gjenstandens originale form eller utseende. Den gjenværende metallkjernen

alene vil også sjelden bidra til å avdekke slik informasjon. Å påvise en gjenstands originale form, dimensjoner og overflatestrukturer er svært viktig for å forstå dens funksjon (Bertholon, 2004:167). Fordi korrosjonen av gjenstanden vil endre og/eller ødelegge dennes originale overflate, vil denne ikke være mulig å gjenfinne i korrosjonsproduktene. Imidlertid vil det i korrosjonsproduktene i mange tilfeller være mulig å gjenfinne det som på deposisjonstidspunktet var grensen mellom gjenstandens overflate og jorden rundt (Bertholon, 2001:171). Det finnes nemlig enkelte markører som skiller korrosjonsproduktene som er

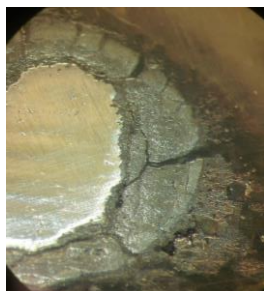


Foto 3: Her ses tydelig den antatte grensen til den originale overflaten mellom det indre tettere laget og det ytre mer porøse laget. Tverrsnitt av F- 1006651 (vedlegg 3).

dannet utenfor, og de som er dannet innenfor, denne grensen i forhold til den originale overflaten (Neff *et al.*, 2004:740). Blant annet vil slagginklusjoner fra det korroderte jernet sjeldent befinne seg utenfor denne grensen, på samme måte som kvartskorn fra den arkeologiske konteksten sjeldent befinner seg innenfor (Neff *et al.*, 2004:740). I korrosjonsstratigrafien beskrevet i forrige kapittel vil det mørkt brune maghemitt-laget representere denne grensen til den originale overflaten (Knight, 1982:50; Knight, 1990:39). På innsiden vil korrosjonslaget bestå av et grått, tettere og homogent magnetitt-lag, hvorimot korrosjonsproduktene som befinner seg utenfor grensen, oftest består av et oransjerødt, porøst og heterogent goethitt-lag (Neff *et al.*, 2004:743). Da gjenstandene nødvendigvis er tredimensjonale, vil maghemitt-laget, eller overgangen mellom magnetitt-laget og goethitt-laget gjenspeile gjenstandens originale form. Om dette faktisk viser den originale overflaten, forblir usikkert (Turgoose, 1989:30; Neff *et al.*, 2004:743). I radiografi vil den resterende metallkjerne fremstå som klare hvite områder, magnetitt-laget som noe mindre lyst og goethitt-laget som et svakt lyst område. Ofte vil maghemitt-laget danne en klar overgang.

Gjenstandens tilvirkning

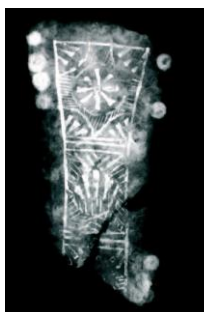
Rent metallisk jern (ferritt) er i seg selv relativt mykt. For å lage gjenstander av jern som kunne holde en skarp egg, for eksempel sverd og økser, ble karbon tilsatt under tilvirkningen for å danne et noe hardere lavkarbonstål (Scott, 1991:16). Under avkjøling av dette, danner det austenittiske jernet ved ca. 727 °C, to separate faser, bestående av ferritt og sementitt i tynne lameller (Scott, 1991:16). Denne strukturen kalles perlitt og kan gjenfinnes i korrosjonsproduktene av gjenstander hvor det ikke lenger er en metallisk kjerne (Tylecote og Black, 1980:91). Med SEM-EDS vil perlitt-strukturen kunne observeres ved å se på spredningen av karbon i korrosjonsproduktene (Tylecote og Black, 1980:91). Perlittstrukturen

kan også observeres hvor denne viser seg som spredte lamellfragmenter blant den ellers korroderte ferritten (Scott, 1989:12).

I mønstersmidde gjenstander vil urenheter i metallet (bl.a. slagg), samt oksider som følge av smiingen konsentreres i sveisene der de ulike komponentene er føyd sammen. Dette gjør at disse områdene er mer mottagelige for korrosjon enn hva de øvrige områdene av metallet vil være (Lang og Middleton, 2006:65). Men også på grunn av nettopp dette, vil det smidde mønsterets korrosjonsprodukter ha ulik radiografisk tetthet i forhold til det øvrige metallet, hvilket kan gjøre mønsteret synlig på radiografi av gjenstanden, selv om det ikke er bevart metallisk jern (Lang og Middleton, 2006:65).

Det aktuelle jernets metallografiske struktur kan imidlertid også bli bevart i små fragmenter av metall som under korrosjonsprosessen har blitt isolert i korrosjonskappen. Dette kan skje enten ved at korrosjonen har gått rundt fragmentet, eller ved at korrosjonen har trengt ned i en slaggpore og slik "avskåret" fragmentet fra den korroderende metallkjernen (Scott, 1989:12). Slike fragmenter kan variere i størrelse, men de vil alltid inneholde metallografisk informasjon og alltid være innenfor grensen til den originale overflaten (Scott, 1989:12).

Dekor og ornamentikk



Figur 5: Romersk dolkslire med jernplate hvor dekoren er skjult i korrosjonsproduktene (English Heritage, 2008:17).



Dekor og ornamentikk på gjenstander av arkeologisk jern har ofte vært laget av metaller som gull, sølv, kobber, tinn og legeringer av disse (Lang og Middleton, 2005:69). For eksempel har bruken av tinn-belegg på jern og bronse vært en utbredt praksis, datert tilbake til tidlig jernalder i Europa (Corfield, 1985:40). På grunn av at ulike metaller i den samme elektrolytten nødvendigvis har ulikt korrosjonspotensiale, vil det mer aktive metallet korrodere til fordel for det mindre aktive metallet (Selwyn, 2004:28).

Gjenstander av jern og deres dekor danner dermed et korrosjonssystem hvor det mer aktive metallet fungerer som systemets anode og gir det mindre aktive metallet galvanisk

beskyttelse, da dette fungerer som systemets katode. I likhet med korrosjonssystemer beskrevet i forrige kapittel, krever også dette systemet en elektrisk forbindelse og en elektrolytt mellom de to metallene. Selv om dekoren etter hvert vil befinne seg i korrosjonskappen, vil den som følge av det overstående antagelig være i kontakt med magnetitt-laget, som elektronene forflyttes gjennom. Dette systemet gjør imidlertid at en

ellers skjør dekor av de nevnte metallene og deres legeringer bevares til fordel for jernet de dekorerer, siden samtlige av de nevnte metallene fungerer som katoden i korrosjonssystemer der de under normale forhold er i kontakt med jern (Selwyn, 2004:28; Scott, 1989:8; North og Pearson, 1975:173). Også dekor av uorganisk materiale vil etter hvert som jernet korroderer, befinne seg i korrosjonskappen. Selv om dekoren på gjenstandene skjules i korrosjonsproduktene, er sannsynligheten for at disse elementene oppdages med radiografi, stor, da de oftest har en annen tetthet enn det øvrige materialet (Tylecote og Black, 1980:95; Lang og Middleton, 2005:69; Corfield, 1985:40).

I dette og det foregående kapitlet er det beskrevet hvordan korrosjon generelt foregår på arkeologisk jern, samt hvilken informasjon som kan finnes i den dannede korrosjonskappen. I påfølgende kapittel vil teksten beskrive ulike arkeologiske kontekster hvor sideritt er identifisert som korrosjonsprodukt, før kapittel 4 går nærmere inn på dannelsen av sideritt.

Forekomst av sideritt i arkeologisk sammenheng

Det kan altså være mulig å bevare informasjon om arkeologiske gjenstander av jern i deres korrosjonsprodukter. Og korrosjonsproduktene som omgir gjenstandene på utgravningstidspunktet, vil i større grad representere korrosjonsproduktene som er mer termodynamisk stabile i den aktuelle konteksten (Turgoose, 1982:6). Siden sideritt kun dannes og er stabilt i miljøer der spesifikke kriterier er oppfylt for konteksten, og dermed oksiderer etter kort tid eksponert for oksygen og fuktighet, har sideritt i seg selv tilsynelatende liten betydning for tolkningen av det arkeologiske materialet etter utgravning.

Korrosjonsproduktet har nemlig med sannsynlighet allerede oksidert før gjenstanden blir tolket. Dette gjør at sideritt antagelig oftere forekommer på arkeologiske gjenstander enn hva det blir gitt uttrykk for i litteraturen (Gettens, 1963:92; Matthiesen, Hilbert og Gregory, 2003:183).

Korrosjonsproduktet er likevel identifisert på arkeologiske gjenstander av jern fra ulike kontekster som Nydam Mose i Danmark, Glinet og Saint-Louis i Frankrike. Det er også identifisert på materiale fra marinarkeologiske kontekster, som fra skipsvraket av "Batavia" lokalisert utenfor vestkysten av Australia. Sideritt kan følgelig dannes under vesensforskjellige forhold og via ulike mekanismer, noe som understreker sannsynligheten for at produktet kan være til stede uten å bli registrert (Fell og Williams, 2007:15–16). For å kunne forstå siderittvekst i arkeologisk sammenheng, vil det være nødvendig å omtale enkelte arkeologiske kontekster hvor sideritt er identifisert på det arkeologiske materialet. Dette vil bli gjort i de følgende avsnittene, hvor enkelte observasjoner knyttet til sideritt også vil beskrives.

Marinarkeologisk kontekst

Ved tverrsnittsanalyse av en kanonkule fra "Batavia" var pH-verdien ved metalloverflaten som ventet lav, og lå på ca. 4,8 (Turgoose, 1982:3; Turgoose, 1985:13). pH-verdien ut mot overflaten av korrosjonskappen steg til ca. 6,0. I denne korrosjonskappen økte forekomsten av sideritt med økt avstand fra korrosjonskappens overflate og inn mot metallet, slik at mer sideritt var dannet i områdene med lavere pH (North, 1976:256). Dette er spesielt, da pH-verdier under 5,6 er antatt å være utenfor området hvor sideritt dannes og er stabilt (Li *et al.*, 2013:6 og 8). Konsentrasjonsgraderingen kan likevel delvis forklares med at andelen løste Fe^{2+} -ioner naturlig vil være større ved metalloverflaten. Denne vil derfor også gradvis avta utover i korrosjonsproduktene og kalsiumkarbonatet (CaCO_3) som danner den tykkere,

sementerende kappen rundt gjenstanden. Dannelsen av sideritt i denne konteksten antas følgelig først å finne sted etter at kalsiumkarbonatet har felt ut og dekket gjenstanden. Dette skjer ved at løste Fe^{2+} -ioner fra den kontinuerlige oksidasjonen av jernet beveger seg ut i kalsiumkarbonatdekket hvor de reagerer, erstatter Ca^{2+} -ioner og slik danner sideritt (North og MacLeod, 1987:78; Turgoose, 1985:13).

Landlige kontekster

Nydam Mose (DK)

Dette området er nå en myr, men antas i forhistorisk tid å ha vært en grunn ferskvannssjø, brukt som offerplass (Matthiesen, Hilbert og Gregory, 2003:184). Kontekstens øverste lag er torvmyr. Dypere i konteksten (mellom 1–1,5 m under overflaten), der de fleste funnene er gjort, består denne av gytje (Matthiesen, Salomonsen og Sørensen, 2004:1453). Gytje er et finkornet, svovel- og karbonatholdig sediment med høyt organisk innhold (Matthiesen, Hilbert og Gregory, 2003:184). Den arkeologiske konteksten ved Nydam Mose har en gjennomsnittspH på $6,5 \pm 0,3$, som antas å være bufret ved tilstedeværelsen av løst CO_2 (Gregory og Matthiesen, 2012:482). Opprettholdelsen av et CO_2 -partialtrykk på 0,3–0,5, bidrar også med kontinuerlig tilførsel av CO_3^{2-} , som er nødvendig for dannelsen av sideritt (Saheb *et al.*, 2008:119). Der funnene er gjort, er miljøet også oksygenfritt og under grunnvannsnivå.

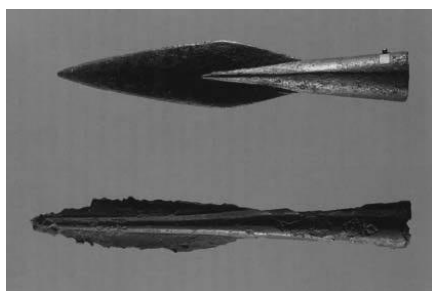


Foto 4: Bedre og dårligere bevarte lansespisser fra Nydam Mose. Den øverste er antatt å være deponert direkte ned i det reduserende miljøet og den nedre antas å ha vært deponert i et oksiderende miljø, før den ble inkorporert i det reduserende miljøet (Gregory og Matthiesen, 2012:482).

På grunn av mengden arkeologisk materiale funnet i denne konteksten, har utgravningene vært stanset, men dette har også åpnet for bidrag til debatten om, og forskning rundt, bevaring av arkeologiske kontekster og gjenstandsmateriale *in situ* (Gregory og Matthiesen, 2012:479). Rapporter fra utgravninger i dette området beskriver at mange av gjenstandene har vært funnet liggende horisontalt, men at noen lansespisser i samme enkeltkontekst har vært funnet stående vertikalt. Dette er dermed tolket dithen at gjenstander både har vært kastet ut i området, og at noen med kraft har vært dyttet ned i konteksten (Gregory og Matthiesen, 2012:481; Matthiesen, Salomonsen og Sørensen, 2004:1452). Det interessante er imidlertid at de

vertikale gjenstandene generelt er bedre bevart. Funnet tyder altså ikke bare på at lancespissene har vært stukket ned i konteksten, men at de dermed også har blitt stukket direkte ned i et reduserende miljø som har virket korrosjonshemmende. De horisontale, generelt dårligere bevarte gjenstandene, har antagelig vært deponert på overflaten og dermed i en lengre periode vært eksponert for oksidasjon i tiden før det reduserende miljøet naturlig har utviklet seg rundt gjenstandene (Matthiesen, Salomonsen og Sørensen, 2004:1458; Gregory og Matthiesen, 2012:482). På grunn av at enkelte av gjenstander har vært svært godt bevart, indikerer dette at miljøet har vært stabilt i perioden mellom deposisjon og utgravning (Fell og Williams, 2007:16). Dette antyder at det passiverende korrosjonslaget har vært dannet tidlig og forholdsvis raskt (innen få år) etter deposisjon (Matthiesen, Salomonsen og Sørensen, 2004:1460).

I 1999 ble det i sammenheng med forskningen på *in situ*-bevaring gjennomført en mindre utgravning for å anskaffe nytt materiale til forskning på korrosjonsproduktene som dannes i denne type arkeologiske kontekster (Matthiesen, Hilbert og Gregory, 2003:184). Disse ble analysert, og det ble bekreftet at korrosjonsproduktene på gjenstandene inneholdt sideritt (Matthiesen, Hilbert og Gregory, 2003:185). Selv om det i tverrsnittet av den ene av gjenstandene tydelig kunne observeres lagskiller i korrosjonsproduktene, bestod samtlige av korrosjonslagene av sideritt (Matthiesen, Hilbert og Gregory, 2003:186). At det på en gjenstand kun ble funnet sideritt som korrosjonsprodukt, viste at miljøet i konteksten, på tidspunktet da disse ble gravd ut og en lengre periode innen, hadde vært gunstig for dannelse og ivaretagelse av siderittlag på gjenstander av jern. Dette er et miljø som vil fortsette å bidra til passiveringen av jernet, så lenge det forblir stabilt.

De utførte analysene av korrosjonskappen på gjenstandene fra Nydam Mose har vist at selv om den strukturelle hoveddelen av de indre korrosjonsproduktene bestod av sideritt, fantes det lokale områder av goethitt og ferrihydritt ($(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) (Saheb *et al.*, 2008:121). Det oftest identifiserte korrosjonsproduktet på gjenstander fra oksygenfrie og karbonatholdige miljøer er altså sideritt, men andre karbonatholdige korrosjonsprodukter vil også normalt kunne forekomme, slik som $\text{GR}(1) \text{CO}_3^{2-} ((\text{Fe}_4^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_{12})(\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}))$ og chukanovitt ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) (Saheb *et al.*, 2009:100). På noen mindre gjenstander hvor sideritt, chukanovitt og goethitt ble observert i samme korrosjonskappe, ble alltid jernhydroksidkarbonatet lokalisert innenfor sideritt-laget i de tettere korrosjonsproduktene (Saheb *et al.*, 2008:122). Dette er en observasjon som er gjort ved flere anledninger der

sideritt og chukanovitt er identifisert i samme korrosjonskappe (Azoulay, Rémazeilles og Refait, 2012:235).

Analyse av gjenstandsmaterialets korrosjonsprodukter vil imidlertid ikke kunne gi nøyaktig informasjon om hvor hurtig siderittlaget ble dannet i denne konteksten. Det vil heller ikke kunne si når eller hvorvidt korrosjonen foregikk i en periode hvor gjenstandene befant seg i et korrosivt miljø, før dette ble passiverende, eller om korrosjonen er av nyere dato (Matthiesen, Salomonsen og Sørensen, 2004:1452). Likevel er det antatt at disse gjenstandene ble deponert for mer enn 1600 år siden. Det korrosjonshemmende laget dannet da, har fungert som en fysisk barriere for diffusjon av reaktanter til og fra metalloverflaten (Matthiesen, Hilbert og Gregory, 2003:188). Dette er imidlertid avhengig av at det har vært stabile forhold i konteksten fra da gjenstandene kom inn i miljøet, eller etter at miljøet som er gunstig for siderittvekst, har vært dannet. Tidsperspektivet og den gode bevaringsgraden av enkelte av gjenstandene taler likevel for at miljøet generelt har vært svært stabilt fra tidspunktet da de bedre bevarte gjenstandene ble deponert.

Glinet og Saint-Louis (FR)

I korrosjonsproduktene på arkeologisk gjenstandsmateriale fra Glinet, et industriområde og Saint-Louis, en gammel mine, begge datert til 1500-tallet, er det også identifisert jernkarbonater (Saheb *et al.*, 2008:119; Saheb *et al.*, 2009:101). I likhet med deler av materialet fra Nydam Mose er chukanovitt observert innenfor siderittet i korrosjonskappen (Saheb *et al.*, 2011:1102).

Som en del av forskningen på korrosjonsmekanismene i oksygenfattige og karbonatholdige miljøer, ble enkelte gjenstander fra Glinet oppbevart i et syntetisk miljø, sammenliknbart med miljøet i den arkeologiske konteksten. Elektrolytten i disse forsøkene bestod av deuteriumoksid (D₂O), slik at det ville være mulig å identifisere hvor i korrosjonskappen nye korrosjonsprodukter i et slikt miljø ville bli dannet (Saheb *et al.*, 2011:1100). Ved analysene av områdene nært metalloverflaten, ble det med Raman-spektroskopi observert særegne DO-vibrasjonsbånd for jernhydroksidkarbonatet chukanovitt i et ca. 10 µm tykt lag (Saheb *et al.*, 2011:1105). Dannelsen av dette produktet foregikk altså i større eller mindre grad kun ved metalloverflaten, hvor oksidasjonen av jernet også fant sted. Imidlertid kan deler av de tidligere dannede korrosjonsproduktene nært metalloverflaten ha vært løst i elektrolytten under forsøket og dermed frigjort Fe²⁺-ioner, som igjen kan ha reagert og felt ut som chukanovitt (Saheb *et al.*, 2011:1106). Likevel er dette i overensstemmelse med tidligere

observasjoner gjort ved undersøkelse av korrosjon på innsiden av vannrør, hvor jernkarbonatet som ble identifisert ved metalloverflaten, antas å ha vært dannet etter og under goethitt-laget (Sontheimer, Kölle og Snoeyink, 1981:573–574).

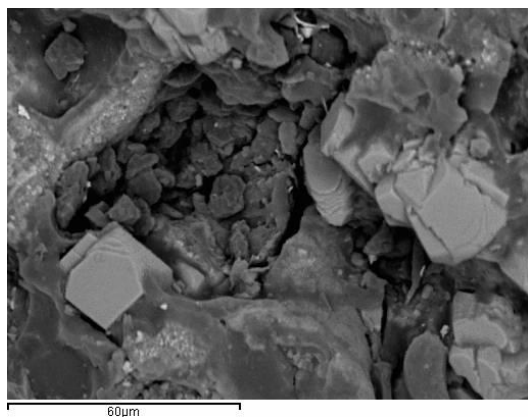
I oksygenfrie og karbonatholdige arkeologiske kontekster, passiveres korrosjonsprosessen ved dannelsen av et jernkarbonatlag på metalloverflaten, tilsynelatende under en tidligere dannet korrosjonskappe. Det er imidlertid flere faktorer som påvirker dannelsen av dette laget. For å kunne forstå hvordan dette skjer, vil det i det neste kapitlet beskrives hvordan det korrosjonshemmende sideritt-laget kan dannes, samt faktorer som påvirker siderittveksten og korrosjonsproduktets stabilitet.

Dannelse av sideritt: teori og tidligere forskning

Siderittvekst i arkeologisk kontekst er et stort og komplisert forskningsfelt. Ikke bare fordi det er interdisiplinært, men fordi dannelsen av sideritt i seg selv påvirkes av mange ulike faktorer. I de følgende avsnittene vil de mer betydningsfulle prosessene, mekanismene, korrosjonsproduktene og faktorene som påvirker dannelsen og stabiliteten av sideritt, beskrives hver for seg. I realiteten er disse avhengige av hverandre, men ved å gjøre det slik vil det være mulig å gå gjennom, påpeke og forstå de viktigste sidene ved siderittvekst og dannelsen av et sideritt-lag på en mer systematisk måte. Forståelse av disse enkeltelementene er nødvendig før de kan kombineres og benyttes til å undersøke hvordan siderittvekst påvirker korrosjonskappen på arkeologisk materiale. Følgelig vil det først beskrives hvordan siderittkrystallene og -lagene utvikles, før de øvrige mekanismene og faktorene presenteres.

Utviklingen av det korrosjonshemmende sideritt-laget

Under prosessen der et sideritt-lag dannes i korrosjonskappen på arkeologisk jern, vil en nukleeringsfase² forekomme før krystallveksten. Denne nukleeringen er heterogen og kan forekomme både på uregelmessigheter i metalllets overflatestruktur, i porene av en allerede dannet korrosjonskappe og/eller på korrosjonskappens ytre overflate (Nordsveen *et al.*,



Figur 6: Siderittkrystaller dannet i/rundt og antagelig av korrosjonsproduktene på en marinarkeologisk gjenstand (Løkke#2, vedlegg 3)

2003:444; Nešić og Lee, 2003:617). Det er altså ingen nødvendighet at nukleeringen og den påfølgende jernkarbonatveksten kun foregår ved metalllets overflate, selv om det var i dette området det nydannede jernkarbonatet ble observert i forsøket med deuteriumoksid (Sun og Nešić, 2006:4). Nukleeringen foregår imidlertid kun i et kort tidsrom, og ved høyere nukleeringshastighet vil flere og mindre krystaller dannes (Neidal *et al.*, 2002:3.2).

Siderittkrystallene, som etter nukleeringfasen utvikles, vokser anisotropt. Det vil si at de vokser ved dannelse av lag, hvor disse lagenes utstrekning lateralt tiltar raskere enn deres antall og tykkelse (figur 6). Den noe tregere veksten vinkelrett på disse lagene gjør at de mer

² Det initiale stadiet i en utkrystalliseringsprosess.

prismeformede krystallene ofte formes gradvis (Han, Young og Nešić, 2009:6). Krystallene

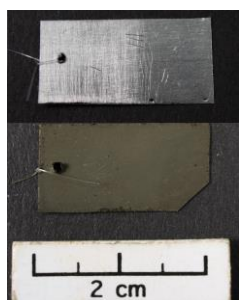


Foto 5: Et sideritt-lag dannet på en jernkuponng (nederst) som tidligere var ren (lik den over).

vil etter hvert også vokse sammen, og ved kontinuerlig utfelling av sideritt vil etter hvert et sideritt-lag utvikles på metalloverflaten.

Korrosjonshastigheten reduseres tilsynelatende primært ved å øke utfellingshastigheten, slik at et tett nok sideritt-lag dannes, hvilket blokkerer og fysisk hindrer korrosive forbindelser i å nå

metalloverflaten (Nešić *et al.*, 2003:497; Chokshi, Sun og Nešić,

2005:4; Jiang og Nešić, 2009:4–5; Sun og Nešić, 2006:1–2). Med tiden

vil altså sideritt-laget bli tykkere, tettere og derfor mer

korrosjonshemmende hvis elektrolytten er mettet med Fe^{2+} -ioner, og det

er en kontinuerlig tilførsel av CO_3^{2-} -ioner (Sun og Nešić, 2006:6; Yang

et al., 2010:4–5). Imidlertid vil den dannede filmen i begynnelsen være

porøs, slik at metalloverflaten under fortsetter å korrodere. Er korrosjonshastigheten i tillegg

høyere enn utfellingshastigheten, vil den pågående korrosjonen kontinuerlig undergrave

utfellingslaget. Dette vil igjen opprettholde dannelsen av en porøs siderittstruktur, som kan bli

tykk, uten nødvendigvis å være korrosjonshemmende (Nešić og Lee, 2003:618). Er

utfellingshastigheten høyere enn korrosjonshastigheten, vil den porøse filmen og det dannede

mellomrommet mellom jernkarbonatlaget og metalloverflaten fylles med jernkarbonat (Nešić og Lee, 2003:622).

Miljøet ved metalloverflaten vil være ulikt konteksten og ha en større konsentrasjon Fe^{2+} -

ioner og høyere pH, noe som tilrettelegger for dannelse av et indre, bedre vedhengende

sideritt-lag (Li *et al.*, 2013:13). Hvis det innerste sideritt-laget har vært godt utviklet, har dette

også vist seg å kunne være opptil seks ganger tettere enn de ytre, øvrige sideritt-lagene

(Nordsveen *et al.*, 2003:454). Nyere forskning har nemlig antydnet at det nettopp er det

innerste sideritt-laget som har størst betydning for den korrosjonshemmende effekten. Den

korrosjonshemmende effekten vil øke med graden av vedheft og derfor hindre anodisk

oppløsning av jernet (Li *et al.*, 2013:2 og 12). Det vil si at den tidligere antagelsen om sideritt-

lagets funksjon som diffusjonsbarriere er betydningsfull, men ikke hovedårsaken til siderittets

korrosjonshemmende effekt.

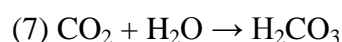
Noen korrosjonsmekanismer

I de nedre lagene av oksygenfrie arkeologiske kontekster vil elektronene som er dannet ved

oppløsningen av jernet, oftere forbrukes ved utvikling av hydrogengass, som er en tregere

prosess enn reduksjon av oksygen (Heuer og Stubbins, 1999:1232; Cronyn, 1990:167). Fordi de aktuelle kontekstene i tillegg er karbonatholdige, vil det derfor kunne forventes å finne større mengder sideritt og chukanovitt på gjenstandene (Rémazeilles og Refait, 2009:749). Sideritt er imidlertid termodynamisk mer stabilt enn chukanovitt. Det vil dermed ikke være likevekt mellom produktene i en gitt arkeologisk kontekst, og sistnevnte vil også forventes å bli omdannet til sideritt (Azoulay, Rémazeilles og Refait, 2012:235).

I Nydam Mose vil kontekstens CO₂-partialtrykk likevel opprettholde en kontinuerlig tilførsel av karbonat i konteksten. Dette skjer ved at det løste karbondioksidet først hydreres og danner karbonsyre via:



(Jiang og Nešić, 2009b:1). Deretter følger dissosiering av karbonsyren og dannelse av karbonationet som igjen reagerer med tilgjengelige Fe²⁺-ioner, og feller ut som sideritt via:



(Saheb *et al.*, 2008:118; Nešić og Lee, 2003:618).

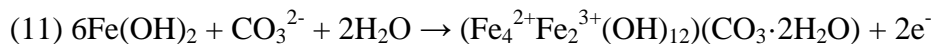
I et system hvor disse mekanismene forekommer, er det i større grad elektrolyttens pH, CO₂-partialtrykk og temperatur som styrer reaksjonenes hastighet. Men disse er også avhengig av hverandre, så hvis den enes omfang endres, påvirkes også de øvrige (Saheb *et al.*, 2008:118; Tanupabrungsun *et al.*, 2012:4; Fang, Brown og Nešić, 2010:2). Imidlertid er samtlige av reaksjonene over (likning 7, 8 og 9) raske i forhold til utfellingen av sideritt (likning 10) (Nešić og Lee, 2003:620). Det vil dermed være utfellingen av sideritt som avgjør krystallenes veksthastighet. Dette betyr at så lenge det i konteksten opprettholdes en kontinuerlig tilførsel av Fe²⁺- og CO₃²⁻-ioner, vil utfellingskinetikken for sideritt være høy i det aktuelle systemet (Tanupabrungsun, Brown og Nešić, 2013:8). Utfellingen av sideritt er likevel betydelig mer komplisert enn det dette gir inntrykk av. Noen av de mest aktuelle mekanismene og korrosjonsproduktene vil kort beskrives i det følgende.

GR-produktene og dannelsen av chukanovitt

I kapittel 1 ble det nevnt at Fe²⁺-Fe³⁺-mellomprodukter, såkalte GR-produkter, dannes tidlig i korrosjonsprosessen. Det vil også oftere være GRI(Cl) som blir dannet fremfor GRI(CO₃²⁻)

og $GR2(SO_4^{2-})$, siden kloridene ofte finnes i større konsentrasjoner i arkeologiske kontekster. Disse GR -produktene er viktige korrosjonsprodukter for utviklingen av korrosjonsprosessen og følgelig for siderittveksten i arkeologiske kontekster (Scott og Eggert, 2009:35).

GR -produktene dannes av $Fe(OH)_2$ når noen av de løste Fe^{2+} -ionene i miljøet oksiderer. I karbonatholdige kontekster vil $GRI(CO_3^{2-})$ ofte dannes før både chukanovitt og sideritt ved:



(Drissi *et al.*, 1995:2035). Det spesielle ved kontekster hvor det opprettholdes et konstant CO_2 -partialtrykk, er nemlig at $GRI(Cl^-)$ kun i svært liten grad dannes. Produktene av divalente anioner dannes til fordel for produkter av monovalente anioner, og videre dannes $GRI(CO_3^{2-})$ til fordel for $GR2(SO_4^{2-})$, slik at dannelsen av produktene tilsynelatende følger anionenes gjennomsnittlige oksidasjonsnummer³ (Drissi *et al.*, 1995:2034; Rémazeilles og Refait, 2009:749–750). Dette antyder dermed at det i oksygenfrie og karbonatholdige kontekster, hvor alle de tre anionene CO_3^{2-} , Cl^- og SO_4^{2-} er til stede, vil dannes $GRI(CO_3^{2-})$ til fordel for de to øvrige. Det er imidlertid sannsynlig at det også kan dannes noe av de andre to, selv om dette altså er svært begrenset.

Under generell oksidering av GR -produktene vil forholdet mellom Fe^{2+} og Fe^{3+} variere, slik at antallet jernoksidhydroksider etter hvert øker på bekostning av antallet jernhydroksider (Drissi *et al.*, 1995:2034)⁴. Ved oksidering av $GRI(CO_3^{2-})$ kan jernhydroksidkarbonatet chukanovitt dannes (Saheb *et al.*, 2008:118)⁵. Dette kan imidlertid også dannes direkte ved reaksjon mellom elektrolyttens løste Fe^{2+} , CO_3^{2-} og OH^- -ioner via:



Det initialt utfelte $Fe(OH)_2$ vil i den aktuelle konteksten også omdannes til enten $GRI(CO_3^{2-})$ eller chukanovitt, siden $Fe(OH)_2$ er en metastabil forbindelse⁶ (Rémazeilles og Refait, 2009:755). Men fordi verken $Fe(OH)_2$ og $GRI(CO_3^{2-})$ er stabile over lengre tidsrom, vil disse forholdsvis raskt omdannes til chukanovitt. Chukanovitt er på sin side også en metastabil forbindelse, som med tid omdannes til sideritt, antagelig via en oppløsnings- og gjendannelsesmekanisme (Tanupabrungsun *et al.*, 2012:6; Rémazeilles og Refait, 2009:755).

³ Fra +2,33 for $GRI(CO_3^{2-})$, +2,29 for $GR2(SO_4^{2-})$ og +2,25 $GRI(Cl^-)$ (Drissi *et al.*, 1995:2035).

⁴ Disse korrosjonsproduktene er derfor ofte gjengitt ulikt i litteraturen, siden gjengivelsen er avhengig av det beskrevne produktets oksideringsgrad.

⁵ Jernkarbonat med den generelle formelen $Fe_x(OH)_y(CO_3)_z$ dannes altså i oksygenfrie og karbonatholdige kontekster (Saheb *et al.*, 2008:118)

⁶ Termodynamisk ustabil, men kinetisk stabil (Zumdahl, 1998:778).

Temperaturesens påvirkning på utfellingen av sideritt

Økt temperatur vil tilføre systemet energi, og slik føre til akselerert utfellingskinetikk og raskere dannelse av et beskyttende sideritt-lag (Tanupabrungsun, Brown og Nešić, 2013:8).

Imidlertid vil ikke bare utfellingshastigheten for sideritt akselerere ved økt temperatur.

Korrosjonshastigheten for det metalliske jernet vil også akselereres. Av åpenbare grunner vil økt korrosjon være uønsket for arkeologiske gjenstander, men dette vil i rett miljø være av begrenset omfang. Den økte korrosjonen vil nemlig frigi ytterligere Fe^{2+} -ioner ved metalloverflaten, hvor disse reagerer med CO_3^{2-} -ioner og feller ut som sideritt. Hastigheten dette foregår ved, vil imidlertid være avhengig og kontrollert av karbonatdiffusjonen gjennom korrosjonskappen, siden væskeforflytning inne i denne må antas å være minimal (Rajappa, Zhang og Gopal, 1998:12). Korrosjonshastigheten vil ved økt temperatur senkes raskere i forhold til ved lavere temperaturer, hvor utfellingshastigheten for sideritt er tregere, med den følgen at den undergravende korrosjonen opprettholdes over en lengre periode (Tanupabrungsun, Brown og Nešić, 2013:7; Suhor *et al.*, 2012:9; Nešić *et al.*, 2003:497).

Ved tidligere forskning er det vist at det ved 60 °C dannes en mer porøs siderittfilm. Det utfelte jernkarbonatet har også hatt dårligere vedheft til metalloverflaten, som er nødvendig for å oppnå den korrosjonshemmende effekten (Rajappa, Zhang og Gopal, 1998:3). Ved 60 °C er det observert at også chukanovitt dannes sammen med sideritt (Tanupabrungsun *et al.*, 2012:1). For å oppnå en utfellingshastighet som gir rask vekst av et lag som i større grad består av korrosjonshemmende sideritt, burde temperaturen altså ligge over 60 °C (Nordsveen *et al.*, 2003:447).

Imidlertid vil også for høy temperatur ha uønskede effekter. Ved 100 °C har spor av $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}(\text{OH})_2$ vært observert i det dannede korrosjonslaget, selv om sideritt har vært det dominerende produktet (Tanupabrungsun *et al.*, 2012:1). Økes temperaturen til over 150 °C, vil magnetitt, og ikke lenger sideritt, være produktet som er termodynamisk favorisert (Tanupabrungsun, Brown og Nešić, 2013:7). For høye temperaturer vil med sannsynlighet også ha innvirkning på den metallografiske informasjonen i det gjenværende jernet (Tylecote, 1980:89–90). For god siderittvekst, hvor bivirkninger begrenses, burde elektrolytten holde en temperatur på ca. 80 °C. Dette gir god margin til den nedre grensen for effektiv vekst av sideritt, og til den øvre grensen hvor andre forbindelser dannes til fordel for sideritt, og informasjon kan gå tapt.

Effekten av ulike pH-verdier på siderittvekst

Nyere forskning har vist at den korrosjonshemmende effekten ved siderittvekst sank med pH-verdien, i tillegg til at også utfellingshastigheten ble tregere (Li *et al.*, 2013:6 og 8). Ved en pH på ca. 5,6 ble det kun observert dannelse av spredte krystaller (Li *et al.*, 2013:8). Ved en pH-verdi over 7,0, ble det imidlertid dannet et stabilt, korrosjonshemmende sideritt-lag over hele metalloverflaten (Li *et al.*, 2013:5 og 8). Fordi sideritt er mindre løselig ved høyere pH-verdier, er det antatt at hvis elektrolyttens pH stiger, vil dette føre til raskere metning, med påfølgende utfelling (Nešić og Lee, 2003:625). Økes systemets pH til nøytral eller svakt basisk, vil både sideritt og chukanovitt i tillegg være mer stabile forbindelser (Tanupabrungsun *et al.*, 2012:6; Tanupabrungsun, Brown og Nešić, 2013:2 og 8). Ved svært høye pH-verdier vil ikke lenger sideritt felle ut (Azoulay, Rémazeilles og Refait, 2012:234).

Imidlertid kan fluktueringer i pH-verdiene uten endringer i oksideringsforholdene i miljøet gjenstanden befinner seg i, føre til en veksling mellom dannelse av sideritt og magnetitt i korrosjonskappen (Scott og Eggert, 2009:53). Dette kan være årsaken til observasjonen av magnetitt/maghemitt-striper i siderittlagene på arkeologisk materiale (Neff *et al.*, 2004:744).

Konsentrasjonenes påvirkning

Fe²⁺-konsentrasjonens påvirkning

Kildene til Fe²⁺-ioner vil enten være gjenstandens overflate eller Fe²⁺-ioner løst i elektrolytten. Gjennom tidligere forskning er det imidlertid vist at de ionene som initialt er løst i elektrolytten, raskt blir mer betydningsfulle som kilde til Fe²⁺-ioner enn gjenstanden selv (Sun og Nešić, 2006:5; Tanupabrungsun, Brown og Nešić, 2013:8). Her viste målingene at selv om utfellingshastigheten sank jevnt med tiden, forble den alltid høyere enn korrosjonshastigheten. Hvis elektrolyttens initiale Fe²⁺-konsentrasjon er høy, vil korrosjonshastigheten være av liten betydning. Er denne svært lav, vil gjenstanden selv forbli hovedkilden (Sun og Nešić, 2006:6). Det er følgelig en klar sammenheng mellom økt konsentrasjon Fe²⁺-ioner i systemet og et raskere dannet sideritt-lag (Chokshi, Sun og Nešić, 2005:3 Li *et al.*, 2013:5).

CO₃²⁻-konsentrasjonenes påvirkning

Som beskrevet dannes CO₃²⁻, som er nødvendig for siderittutfelling, i mange tilfeller av løst CO₂ (likning 7–10). I arkeologiske kontekster hvor dette forekommer, vil det naturlig være et

forholdsvis lavt CO₂-partialtrykk, siden løseligheten av CO₂ i vann er liten. Med mindre det blir gjort inngrep som påvirker miljøet i disse kontekstene, vil kontekstenes tilførsel av CO₃²⁻ ofte kunne opprettholdes naturlig. I motsetning til Fe²⁺-ionene, vil kilden til CO₃²⁻ ofte kun være det som er løst i konteksten. Hvis elektrolyttens CO₂-partialtrykk senkes, vil følgelig også utfellingen av sideritt avta, i tillegg til at siderittutfellingen i miljøer med lavt CO₂-partialtrykk er svært temperaturavhengig (Suhor *et al.*, 2012:9). Økes temperaturen i et slikt miljø, vil et korrosjonshemmende sideritt-lag hurtigere dannes, selv ved lavt CO₂-partialtrykk (Nešić og Lee, 2003:625–626). Ved konstant pH i en elektrolytt mettet med Fe²⁺-ioner, vil økt CO₂-partialtrykk akselerere utfellingen og legge til rette for dannelsen av et beskyttende sideritt-lag (Nešić og Lee, 2003:626).

Cl⁻-ionenes påvirkning

Tidligere er det nevnt hvordan kloridioner påvirker og akselererer korrosjon av arkeologisk jern, blant annet ved å hindre dannelsen av et beskyttende oksidlag (Selwyn, 2004:104; North og MacLeod, 1987:75). Ved flere forsøk er det imidlertid vist at økt kloridkonsentrasjon ikke hadde noen utpreget negativ effekt på utfellingen og dannelsen av det korrosjonshemmende sideritt-laget. I det rette miljøet påvirket dette verken den generelle korrosjonens mengde eller utvikling (Jiang og Nešić, 2009b:6). I motsetning ble det bekreftet at et tettere sideritt-lag ble dannet ved høyere Cl⁻-konsentrasjoner, noe som dermed hemmet korrosjonen ytterligere (Jiang og Nešić, 2009:5; Jiang *et al.*, 2013:16).

Forsøk har vist at korrosjonshastigheten sank med ca. 50 % ved en konsentrasjonsøkning fra ca. 3 til 10 vektprosent NaCl, og med ytterligere ca. 50 % fra ca. 10 til 20 vektprosent (Fang, Brown og Nešić, 2010:5). Det ble her observert at økende kloridkonsentrasjoner påvirket korrosjonshastigheten i en ikke-lineær, avtagende kurve, hvor denne flatet ut når konsentrasjonen steg over 20 vektprosent (Fang, Nešić og Brown, 2006:6 og 5). Denne senkningen kan ha sammenheng med løsnings ionestyrke og dennes effekt på nukleeringen, siden nukleeringen øker med økt ionestyrke. De dannede siderittpartiklenes antall og etterfølgende veksthastighet vil dermed stige (Jiang *et al.*, 2013:22). Hvis elektrolytten i tillegg har økte konsentrasjoner av Fe²⁺ og CO₃²⁻, er det forventet at også dette øker antall nukleider, som igjen bidrar til at siderittkrystallenes størrelse avtar (Chokshi, Sun og Nešić, 2005:4). Ved økte kloridkonsentrasjoner sank også metningspunktet for sideritt, slik at utfellingen foregikk ved et tidligere tidspunkt i prosessen (Jiang *et al.*, 2013:20).

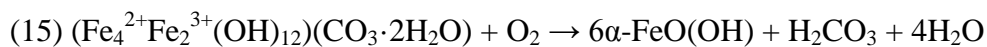
Oksidering av sideritt på arkeologiske gjenstander av jern etter utgravning fra den arkeologiske konteksten

I det foregående er det beskrevet hvordan korrosjon av arkeologisk jern i karbonatholdige og oksygenfrie kontekster vil danne karbonatholdige, fremfor kloridholdige, forbindelser. I tillegg er det beskrevet at hvis kloridinnholdet i elektrolytten økes, vil dette påvirke dannelsen av sideritt på en slik måte at utfellingen av produktet foregår hurtigere, og sideritt-laget som dannes, raskere blir korrosjonshemmende. I arkeologiske kontekster med et miljø der sideritt dannes, vil dette være det mer stabile korrosjonsproduktet. Sideritt er imidlertid et divalent korrosjonsprodukt. Det er altså sensitivt for oksygen og vil innen få timer etter utgravning oksidere (Matthiesen, Hilbert og Gregory, 2003:189; Azoulay, Rémazeilles og Refait, 2012:230). Korrosjonsproduktet har likevel blitt beskrevet som stabilt for endringer i miljøet hvis det har vært oppbevart tørt⁷ (Matthiesen, Hilbert og Gregory, 2003:191). Denne tilsynelatende uoverensstemmelsen gjør det nødvendig å vurdere om utgravningens påvirkning på gjenstand og korrosjonsprodukter kan forklare observasjonen.

Oksidasjon av sideritt etter utgravning vil lede til dannelsen av jernoksider og jernoksidhydroksider (Scott og Eggert, 2009:54). Oksideringen foregår i hovedsak via en av to mekanismer. Enten ved tilstedeværelse av fuktighet og dannelse av karbondioksid og jernoksidhydroksid, eller ved dannelse av karbondioksid og jernoksid via henholdsvis:



(Scott og Eggert, 2009:55). Hvis $\text{GRI}(\text{CO}_3^{2-})$ også er til stede i gjenstandens korrosjonskappe, vil dette oksidere til goethitt via:



(Drissi *et al.*, 1995:2037). Fordi også chukanovitt oksiderer til jernoksidhydroksider, tilsier dette at samtlige av de dominerende korrosjonsproduktene dannet i miljøer som Nydam Mose, ved tilgang på fuktighet og oksygen, oksiderer til goethitt, magnetitt eller lepidokrokitt.

Ved høyt kloridinnhold i disse kontekstene dannes som nevnt ikke kloridholdige korrosjonsprodukter. Imidlertid vil sideritt-laget, som følge av oksideringen etter utgravning, forringes, den korrosjonshemmende effekten vil svekkes, og kloridkonsentrasjonen i korrosjonskappens elektrolytt vil øke. Dette tilsier at generell korrosjon av gjenstandene burde

⁷ Det står ikke eksplisitt i teksten, men det antas at gjenstanden har vært oppbevart med tilgang på oksygen.

forekomme som beskrevet tidligere. Hvis aktiv korrosjon forekommer, vil dannelsen av akagnitt være en tydelig indikator (Argo, 1981:42).

Akagnitt (β -FeO(OH))

De første utfellingsproduktene som dannes under generell korrosjon av jern, vil som beskrevet være Fe(OH)_2 og GR-produkter, og i tillegg vil også jernhydroksidkloridet (β - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) kunne dannes som et mellomprodukt. Sistnevnte kan oksidere til lepidokrokitt, akagnitt eller $\text{GRI}(\text{Cl}^-)$, som også kan oksidere til enten lepidokrokitt eller akagnitt (Refait og Génin, 1996:540, 544 og 550). Imidlertid vil dannelsen av akagnitt oftere foregå via $\text{GRI}(\text{Cl}^-)$, og hvilket produkt som dannes, er avhengig av Cl^- -konsentrasjonen i elektrolytten (Refait og Génin, 1996:546). Ved lave konsentrasjoner vil lepidokrokitt dannes, og ved moderate konsentrasjoner vil goethitt dannes (Rémazeilles og Refait, 2007:848). Dannelsen av akagnitt foregår kun hvis kloridkonsentrasjonene er høye nok til at det fortsatt vil være kloridioner igjen i elektrolytten, også etter at produktet er dannet (Rémazeilles og Refait, 2007:848; Selwyn, Sirois og Argyropoulos, 1999:220; Cronyn, 1990:195). Ofte oppnås en kloridkonsentrasjon som er høy nok, ved treg uttørking av gjenstander som ikke har gjennomgått behandling. Akagnitt kan altså dannes ved oksidering av β - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ eller $\text{GRI}(\text{Cl}^-)$, men i atmosfærisk luft og ved høye kloridkonsentrasjoner involverer dette i tillegg ofte dannelsen av $\text{GRI}(\text{Cl}^-)^*$, som et mellomprodukt før dannelsen av akagnitt (Rémazeilles og Refait, 2007:848). Dette GR-produktet er likt med $\text{GRI}(\text{Cl}^-)$, men inneholder flere Cl^- -ioner (Refait og Génin, 1996:551).



Foto 6: De røde pilene markerer sfæriske bobler assosiert med aktiv korrosjon (ca. 25x forstørret)

Den aktive korrosjonen gjenkjennes ved sfæriske oransjegule bobler på korrosjonskappens overflate og/eller at korrosjonskappen flaker av, noe som i begge tilfeller er raskt observerbare og tydelige indikasjoner på aktiv korrosjon (Selwyn, 2004:13). Observeres ikke dette, tyder det på at korrosjonshastigheten er så lav at gjenstanden anses ikke å korrodere.

Hvis korrosjonsproduktene har vært stabile når de har vært oppbevart tørt, antyder dette at de overnevnte produktene ikke har vært dannet. Dette tyder på at innholdet av kloridioner i korrosjonskappens konsentrerte elektrolytt ikke kan ha hatt tilgang til metalloverflaten. Fordi siderittets

krystallstruktur beholdes i produktene som dannes når dette oksiderer, kan de nye korrosjonsproduktene opprettholde en stor grad av sideritt-lagets tetthet etter oksideringen (Sontheimer, Kölle og Snoeyink, 1981:575). Et intakt og tett sideritt-lag ville imidlertid også kunne forhindre ytterligere korrosjon. Hvis sideritt-laget er svekket ved oksidasjon, ville elektrolytten og innholdet av kloridioner med sannsynlighet ha hatt tilgang til metalloverflaten. Hvis dette er tilfellet, kan ikke konsentrasjonen av kloridioner ha vært stor nok til å påvirke korrosjonshastigheten i betydelig grad.

Dette er likevel kun antagelser og blir verken bekreftet eller avkreftet i teorien denne undersøkelsen bygger på. Siden denne undersøkelsen blant annet studerer hvordan kloridioner blir påvirket av siderittutfelling, vil dette kunne belyses gjennom oppgavens forsøk og påfølgende analyser. Dette og de foregående kapitlene har dermed lagt grunnlaget for undersøkelsens metodikk, som i det påfølgende kapitlet vil bli beskrevet.

Metodikk

Som vist i de tidligere kapitlene, bygger grunnlaget for denne undersøkelsen på hvordan jern generelt korroderer i arkeologisk kontekst, hvilken informasjon som potensielt bevares i korrosjonskappen, utfelling og vekst av sideritt, samt hvordan ulike faktorer påvirker sideritt og dets egenskaper. Kunnskap om korrosjonsprosessen av jern har bidratt til forståelse av hvordan det i korrosjonsproduktene kan bevares informasjon om gjenstanden og dens kontekst (English Heritage, 2008:11). Videre er det også beskrevet at sideritt er observert i korrosjonskappen på arkeologisk jern, at dette kan benyttes til beskrivelse av dens kontekst, og at korrosjonsproduktet har en passiverende effekt på korrosjonsprosessen (Cronyn, 1990:180; Scott og Eggert, 2009:54). Det er likevel ofte slik at miljøet som er gunstig for siderittvekst, dannes i konteksten over en lengre tidsperiode, hvor gjenstanden først korroderer i et oksiderende miljø (Matthiesen, Salomonsen og Sørensen, 2004:1458; Gregory og Matthiesen, 2012:481). Dette betyr at det ofte vil være en korrosjonskappe rundt gjenstanden, forut for siderittveksten. For å kunne tolke gjenstanden arkeologisk, vil det være nødvendig å forstå hvordan siderittveksten har påvirket korrosjonskappen og informasjonen den potensielt har inneholdt. Imidlertid er tilgjengeligheten svært begrenset til ubehandlet arkeologisk materiale av jern med en korrosjonskappe som fortsatt inneholder sideritt, og som i tillegg ville være tilgjengelig for destruktive analyser i forbindelse med et prosjekt som dette. Et slikt materiale ville uansett ikke kunne gi informasjon om korrosjonskappens tilstand før siderittveksten. For å kunne gjennomføre denne undersøkelsen ville det dermed være nødvendig å syntetisere produktet på prøvemateriale av arkeologisk jern. Det var også behov for analysemetoder som kunne bekrefte tilstedeværelsen og lokaliseringen av siderittvekst i korrosjonskappen.

Det teoretiske grunnlaget

Før undersøkelsens eksperimentelle design kunne utvikles for syntetisering av sideritt, var det nødvendig å opparbeide tilstrekkelig kunnskap om og fremheve oppgavens hovedområder og problemstillinger. Redegjørelsen for generell korrosjon og informasjonspotensiale i korrosjonskapper, samt henvisningen til arkeologiske kontekster hvor sideritt er identifisert, bygger i stor grad på relevante kilder innen tilgjengelig konserveringslitteratur og korrosjonslitteratur rettet mot konserveringsfaget. Fra dette grunnlaget er det beskrevet hvordan sideritt dannes, samt hvilke faktorer som virker inn på dets utfelling, vekst og stabilitet. Sideritt innen arkeologi og konservering utgjør imidlertid et nisjeområde hvor det

har vært utført mindre forskning, hvilket har medført at denne delen av oppgavens teori bygger på arbeid og forskning tilknyttet et bredere spekter av korrosjonsstudier. Dette har først og fremst vært forskning utført med henblikk på olje- og gassindustri, og innen håndtering av radioaktivt avfall, men også her har mer generelle korrosjonsstudier vært benyttet. Gjennomgangen av disse temaene har dannet undersøkelsens teoretiske rammeverk, og slik utgjort grunnlaget for det eksperimentelle designet.

Siden hovedtyngden av oppgavens teori og eksperimentelle design baseres på forsøk som er utført og rettet mot korrosjonssystemer i tilknytning til olje- og gassindustri, kan ikke dette overføres direkte til det miljøet som dannes naturlig i gitte arkeologiske kontekster. Det må derfor påpekes at forsøkene som er utført som en del av denne undersøkelsen, ikke er ment å gjenspeile verken miljøet eller de mekanismene som sideritt dannes under eller via i en bestemt naturlig kontekst. Dette vil være utenfor rammene av en masteroppgave, både med hensyn til problematikken rundt hvor nært det i laboratoriet vil være mulig å komme et åpent, naturlig miljø, og i tillegg vil dannelsen av sideritt i et nært-naturlig miljø under alle omstendigheter ha et tidsperspektiv som strekker seg langt utover den tiden som er tilgjengelig for prosjektet (Saheb *et al.*, 2008:120; Fell og Williams, 2007:1). Da undersøkelsens hovedfokus er hvordan sideritt påvirker korrosjonskappen og dens innhold av kloridioner, vil det være mer hensiktsmessig å gjøre forsøk hvor det dannede miljøet er så enkelt og optimalt som mulig for siderittvekst.

Forsøkene bygger på godt etablert teori, og problemstillingene vil belyses gjennom ledende forskning innen de respektive feltene. Med denne bakgrunnen vil en større forståelse for den aktuelle tematikken oppnås, forsøkene kan forenkles og tilpasses slik at enkelte usikkerheter, variabler og feilkilder kan utelukkes eller reduseres. Kombinasjonen av de ulike fagfeltenes forskning gjør at teorien undersøkelsen bygger på, og forsøkernes resultater, avgjør metodens egnethet for diskusjon av undersøkelsens problemstillinger, uavhengig av deres tolkning. Med andre ord vil det være forståelsen og bruken av teorien i utformingen av det eksperimentelle designet og den påfølgende tolkningen av resultatene som avgjør utfallet av undersøkelsen. Selv om teorien som er anvendt, består av godt etablert kunnskap, vil det være nødvendig å erkjenne avstanden mellom forsøkene, målene, metodene og materialene som er brukt i store deler av forskningen benyttet som teoretisk grunnlag, i forhold til denne undersøkelsens eksperimentelle design og prøvemateriale. Denne avstanden er i litteraturen en teoretisk gråsoner, kun sporadisk belyst av enkelte samarbeidsprosjekter mellom de ulike fagfeltene. Forsøkene bygger på forskjellige, uavhengige kilder, og er til forfatterens kjennskap uprøvd.

Det var dermed usikkert hvilke resultater som kunne forventes, uavhengig av om teorien pekte i retning av optimalisert utfelling og vekst av sideritt.

Dette gjorde dermed at teorien ble brukt veiledende, slik at innledende forsøk med jernkupper var nødvendig før eksperimentene med det arkeologiske prøvematerialet kunne gjennomføres. Ikke bare ville innledende forsøk bekrefte korrekt tolkning av den gjennomgåtte teorien med hensyn til de valgte problemstillingene, de ville også fungere som en forsikring om at uoverensstemmelser mellom teori og resultater i mindre grad kunne skyldtes feil eller mangler ved utstyret eller eksperimentene i seg selv.

Innledende forsøk og påfølgende forsøk med det arkeologiske prøvematerialet

Innledende forsøk

De innledende forsøkene bestod i utgangspunktet av tre forsøk hvor tre rene og tre på forhånd korroderte jernkupper ville bli oppbevart i ulike miljøer (vedlegg 6). Endringene ville følgelig bli gjort for å fastlegge hvilket av de testede miljøene som ville være mest gunstig for siderittvekst. Uavhengig av disse endringene, var det likevel enkelte betingelser som var grunnleggende og måtte oppfylles for samtlige av forsøkene. Det dannede miljøet måtte være oksygenfritt, karbonatholdig og holde en svakt sur, nært nøytral pH-verdi. Ved bruk av tre rene og tre på forhånd korroderte jernkupper, ville det være mulig å gjøre grundigere analyse av utfellingsproduktene topografi, tverrsnitt, samt grunnstoffanalyse med SEM-EDS, og i tillegg bekreftende analyse med FT-IR. Ved å lage FT-IR-spektre av både en ren og en på forhånd korrodert jernkupper, ville dette kunne bidra til forklaring av bånd i spektrene som kunne skyldes urenheter i utfellingsproduktene eller utfelling av andre korrosjonsprodukter, for dermed å unngå misforståelser og feiltolkninger.

Forsøk med arkeologisk prøvemateriale

Informasjonen som ble oppnådd gjennom de innledende forsøkene, ville dermed være utgangspunktet for å danne et miljø som var mer gunstig for siderittvekst i de påfølgende forsøkene med det arkeologiske materialet. Disse forsøkene ville gå over tidsperioder av ulik varighet, for å kunne følge utviklingen av siderittvekst og hvordan denne påvirket det arkeologiske prøvematerialets korrosjonsskape. I hvert av disse forsøkene ville to rene jernkupper og en på forhånd korrodert jernkupper ha i elektrolytten sammen med det arkeologiske materialet. Den ene av de rene jernkupperne ville benyttes for å bekrefte dannelsen av sideritt med FT-IR, og den andre ville benyttes for å følge en generell vekst av sideritt i det gitte miljøet, både topografisk og i dets tverrsnitt. Den på forhånd korroderte

jernkupongen ville i disse forsøkene benyttes for komparativ tverrsnitts-analyse av sideritts påvirkning på korrosjonsprodukter utfelt på jern under kjente forhold. Det arkeologiske prøvematerialet bestod i hvert forsøk av to prøver fra landlig arkeologisk kontekst og en prøve fra marinarkeologisk kontekst (vedlegg 3). Prøven fra marinarkeologisk kontekst og den ene fra landlig kontekst ville bli delt før de gjennomgikk behandlingen for siderittvekst. Dette ble gjort slik at det ville være mulig å gjennomføre en komparativ analyse av prøvenes to tverrsnitt i arbeids- og analysemikroskop, og på den måten observere hvordan siderittveksten hadde påvirket korrosjonskappen generelt og dermed også den potensielle informasjonen bevart i denne. Det behandlede tverrsnittet ville etter endt forsøk likevel først analyseres i SEM-EDS for grunnstoffordeling i korrosjonsproduktene, på grunn av den angivelige oksideringshastigheten til sideritt. Dermed ville det kunne identifiseres hvor i korrosjonskappen utfellingen av sideritt hadde forgått, hvilken påvirkning dette hadde hatt på korrosjonskappens innhold av kloridioner, og hvis mulig, observasjon av ytterligere uforutsette fenomener tilknyttet siderittvekst.

Men fordi disse prøvene ble delt, ville dette eksponere gjenstandens tverrsnitt for elektrolytten som dannet det syntetiserte miljøet. Diffusjon av reaktanter via dette tverrsnittet ville dermed forhindres ved påføring av en diffusjonsbarriere, slik at reaktantene ville diffundere gjennom hele korrosjonskappens tykkelse. Denne diffusjonsbarrieren ble imidlertid dannet av epoksy, som var flytende ved påføring. Ved kapillærkrefter ville epoksyen altså trekke noe opp i korrosjonskappen. Dette vil i utgangspunktet kunne hindre diffusjon av reaktanter gjennom korrosjonskappen i tverrsnittets umiddelbare nærhet. På grunn av denne muligheten for å legge det analyserte tverrsnittet for nært den påførte epoksyen, ble det i samtlige av forsøkene benyttet en prøve av arkeologisk materiale fra landlig kontekst som ikke ble delt og dermed heller ikke ble påført epoksy. Selv om det ikke ville kunne gjøres komparative analyser av denne prøvens tverrsnitt før og etter behandling, ville denne likevel kunne sammenliknes med det øvrige prøvematerialet, hvis det skulle vise seg at epoksyen påført hovedprøven hadde trukket så langt inn i korrosjonskappen at resultatene måtte regnes som ugyldige. Det ekstra prøvematerialet ble uansett benyttet for å bekrefte de øvrige resultatene.

Betingelser for det arkeologiske prøvematerialet

Siden oppgavens problemstilling i seg selv satte enkelte krav til prøvematerialet, samt at analysemetoder og det eksperimentelle designet begge hadde begrensninger, ble det nødvendig å sette opp en rekke betingelser for det arkeologiske prøvematerialet. Utvelgelsen

av materialet ble dermed gjort på bakgrunn av materialets antatte muligheter for å kunne bidra til representative indikasjoner med hensyn til undersøkelsens problemstillinger.

Først og fremst var det en betingelse at materialet skulle være arkeologisk, ha en korrosjonskappe som dekket en kjerne av metallisk jern, og være kassert eller på annen måte tilgjengelig for destruktive forsøk og analyser. At gjenstandene skulle være fra arkeologisk kontekst og tilgjengelige for destruktive forsøk og analyser, sier seg selv. Men, de måtte ha en korrosjonskappe som dekket en kjerne av metallisk jern, slik at det skulle være mulig å observere hvor i korrosjonskappen siderittveksten foregikk, og følgelig siderittvekstens påvirkning. Uten den metalliske kjernen ville ikke dette være mulig, da også denne utgjør en del av den korrosjonsstratigrafien som skulle undersøkes. En kjerne av metallisk jern ble påvist ved bruk av røntgenradiografi (vedlegg 3). Radiografiet ga også en indikasjon på informasjonspotensialet i de enkelte gjenstandenes korrosjonskappe. I tillegg måtte prøvematerialet være av smidd jern, da arkeologisk materiale av støpejern har en noe ulik korrosjonsstratigrafi (Cronyn, 1990:182–183). En sammenlikning av siderittvekstens påvirkning på forskjellige jernlegeringers korrosjonskapper, var altså utenfor undersøkelsens rammer. For likevel å øke forsøkene representativitet overfor et bredere spekter av arkeologisk materiale og korrosjonsprodukter dannet i ulike kontekster, ble det benyttet arkeologisk jern fra både marinarkeologiske og landlige arkeologiske kontekster (vedlegg 3).

Videre ville det være ugunstig både for forsøkene som skulle utføres, og for analysemetodene hvis prøvematerialet hadde en største bredde/diameter på mer enn ca. 1,5 cm. Fordi undersøkelsens metode tilsa at prøvematerialet skulle deles, ville det være upraktisk hvis gjenstandene var for korte. Det var heller ikke nødvendig at prøvematerialet hadde en lengde på mer enn ca. 4,0–5,0 cm, slik at disse dermed ville måtte bli delt på to steder. Dette ville medføre at epoksy måtte blitt påført to tverrsnitt, og fordi epoksyen ville trekke noe opp i korrosjonskappen, ville dette øke risikoen for usammenliknbare resultater. Videre var det viktig at prøvematerialet ikke skulle være behandlet, da det var ønskelig å ha et prøvemateriale som i så liten grad som mulig var endret fra da det ble gravd ut.

Analysemetodene

Det ble som en del av denne undersøkelsen benyttet både SEM-EDS (*Scanning Electron Microscopy med Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) og FT-IR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) for analyse av forsøkene resultater.

For å klargjøre tverrsnittene for analyse i SEM-EDS, ble disse pusset med SiC-pussepapir av

grovhet 800, 1000, 2400 og 4000, og deretter med *diamond-paste* med kornstørrelse på 15 og deretter 9 µm. All pussingen ble gjort med etanol for å unngå kontakt med vann. Ved bruk av SEM-EDS er det nødvendig å dekke (sputtre) prøvene med et elektrisk ledende materiale for å unngå at prøven blir positivt ladet som følge av tap av elektroner (Stuart, 2007:93). Ofte er karbon benyttet til sputtringen, men siden sideritt er et karbonat, og de øvrige grunnstoffene i sideritt vil være de samme som i den øvrige korrosjonskappen, var undersøkelsen avhengig av identifiseringen av karbon. Fordi dette var avgjørende for å kunne bekrefte tilstedeværelse av sideritt, ble sputtringen av prøvene gjort med gull. Men selv om grunnstoffanalysen av prøvene ville kunne bekrefte tilstedeværelse av karbon, ville ikke en grunnstoffanalyse alene kunne bekrefte tilstedeværelsen av sideritt.

Da tilstedeværelsen av et grunnstoff ikke nødvendigvis sier noe om bindingene til øvrige grunnstoffer i forbindelsen, ble produktene som hadde felt ut på en ren og en på forhånd korrodert jernkupon, analysert med FT-IR. FT-IR alene kan heller ikke bekrefte tilstedeværelsen av sideritt, og analysemetodene måtte derfor benyttes komplementerende. Dette er fordi ulike karbonater kan danne svært like spektre med FT-IR, hvor båndenes plassering i spekteret kun endres litt, avhengig av hvilket kation karbonatet er bundet til (Derrick, Stulik og Landry, 1999:116). Derfor ville bekreftelse av karbonat med FT-IR, identifiseringen av karbon i korrosjonskappen og utelukkelsen av andre karbonater i korrosjonskappen ved fraværet av deres respektive kationer, indikere tilstedeværelsen av sideritt.

Bekreftelsen av siderittvekst med FT-IR var også forbeholdt at spektrene som var dannet, kunne sammenliknes med et spekter av kjent materiale. Derfor ble en prøve av naturlig sideritt knust i en morter og uten ytterligere forberedelser analysert med FT-IR. Denne sideritten ville med sannsynlighet inneholde urenheter og i tillegg være dannet under forhold som var ulike det syntetiske miljøet jernkuponene og det arkeologiske materialet ble utsatt for. Med disse forholdene tatt i betraktning, ville den naturlige sideritten likevel hovedsakelig bestå av sideritt, slik at det spekteret som ble dannet, ville gi trendene som var nødvendige for å bekrefte tilstedeværelse av jernkarbonatet. Og selv om det eksperimentelle designet med sannsynlighet ville utelukke utfelling av andre karbonater i større skala, ville spektrene også bli sammenliknet med spektre dannet ved tidligere forskning og informasjon om vibrasjonsbånd utledet fra dette.

Samarbeidet med forskere ved Institutt for geofag, Universitetet i Oslo (UiO)

For å gjennomføre forsøkene var det nødvendig å danne en oksygenfri elektrolytt, der CO₂-gass skulle syde og temperaturen skulle holdes på ca. 80 °C gjennom de ulike forsøkene lengde. Dette krevde eksternt utstyr og erfaring. Dermed ble en forskergruppe ved Institutt for geofag (UiO), ledet av forsker Helge Hellevang, kontaktet. Denne gruppen hadde erfaring med vekst og oppløsning av ulike karbonater og arbeidet på dette tidspunktet med et større prosjekt om lagring av CO₂. Forskergruppen var en kjærkommen ressurs for prosjektet og bidro med anskaffelse av reaktoren (med tilhørende kondensator og kobling) som var nødvendig på grunn av det eksperimentelle designet og dermed for gjennomføringen av forsøkene (vedlegg 4). Utstyret ble laget av glassblåsere ved Kjemisk institutt (UiO) sitt glassverksted. Etter gjennomføring av forsøkene i prosjektet ville utstyret benyttes videre i denne forskergruppens arbeid. Forsøkene ble gjennomført i deres laboratorier, hvor de også bidro med større deler av det øvrige nødvendige utstyret, kjemikaliene som ble benyttet, og ikke minst veiledning, erfaring og oppsett av forsøket.

Reaktoroppsettet er beskrevet i vedlegg 4. Eksperimentene vil beskrives i neste kapittel, før de oppnådde resultatene gjennomgås og diskuteres.

Gjennomføringen av forsøkene, analysene, samt uforutsette hendelser

Den beskrevne teorien og tidligere forskningen ble lagt til grunn for utviklingen av det eksperimentelle designet og dannelsen av det syntetiske miljøet. For å sikre at undersøkelsens resultater kunne sammenliknes, hadde alle forsøkene det samme utgangspunktet. Likevel ble enkelte endringer foretatt som følge av observasjoner gjort under forsøkene og analysene. Miljøet som er nødvendig for siderittvekst, ble syntetisert i en spesiallaget glassreaktor (vedlegg 4). Reaktoroppsettet var tilpasset slik at det under forsøkene ville skapes og opprettholdes et miljø som ved å syde gjennom CO₂-gass, ville være tilnærmet oksygenfritt. Dette var en avgjørende betingelse for siderittveksten og de dannede siderittkrystallenes stabilitet. I den påfølgende teksten vil de øvrige betingelsene for det syntetiske miljøet bli beskrevet, etterfulgt av en kort beskrivelse av forsøkene, analyser og utfordringer underveis.

Det syntetiske miljøet

I samtlige av forsøkene ble elektrolytten basert på 1200 ml deionisert vann, og som følge av den beskrevne teorien ble elektrolyttens temperatur under alle forsøkene holdt ved ca. 80 °C. Dette ville akselerere utfellingskinetikken og optimalisere utfellingshastigheten, slik at det dannede sideritt-laget også hurtig ville bli tettere (Nešić *et al.*, 2003:493).

I disse forsøkene vil temperaturøkningen også øke systemets vanndamptrykk (Nešić *et al.*, 2003:493). Det totale trykket på ca. 1 atm ville følgelig gjøre at gassfasens CO₂-partialtrykk ble senket. På grunn av dette sank også elektrolyttens CO₂-partialtrykk og følgelig mengden løst karbonat (Nešić *et al.*, 2003:493). Men fordi reaksjonene som danner karbonatet, regnes for å være i likevekt, ville imidlertid konstant tilførsel av CO₂-gass føre til opprettholdelse av nærmere optimal konsentrasjon av CO₃²⁻ i systemet. Da disse forsøkene ble utført ved ca. 80 °C, gjorde dette at elektrolyttens CO₂-partialtrykk var på ca. 0,54 bar (Nešić *et al.*, 2003:493). Imidlertid ble CO₂-gassen under forsøkene også benyttet for å rense elektrolytten for oksygen og atmosfærisk luft generelt før jernkupper og prøvemateriale ble lagt i, og videre for å holde elektrolytten fri for disse gassene gjennom forsøkenes lengde (Jiang og Nešić, 2009b:3). Ettersom CO₂ er tyngre enn atmosfærisk luft og deriblant O₂, vil den initiale og kontinuerlige gjennomstrømningen av CO₂ presse disse gassene opp og ut av reaktoren, og samtidig hindre at de kommer tilbake (AGA, 2012:12).

Hvis konsentrasjonen av Fe²⁺-ioner kontinuerlig også ble holdt høy, ville dette sammen med nær optimal konsentrasjon av CO₃²⁻ også bidra til økt siderittutfelling (Nešić og Lee,

2003:626). Fordi gjenstandens overflate som kilde til Fe^{2+} -ioner, som følge av siderittveksten i rett miljø raskt blir ubetydelig, vil kilden til Fe^{2+} -ioner deretter være ionene løst i elektrolytten (Sun og Nešić, 2006:5–6; Tanupabrunsun, Brown og Nešić 2013:8). For å nå et høyt innhold av Fe^{2+} -ioner ble stålull av fin gradering benyttet under forsøkene (Alanor AS, 2014). Den fine graderingen ga svært stor overflate for oksidering, slik at innholdet av Fe^{2+} -ioner raskt ville øke.⁸ Fordi siderittvekst også ville finne sted på stålullen og dermed etter hvert hemme dennes oppløsning, ble stålullen hatt i elektrolytten så snart den bestemte mengden NaCl var løst. På dette tidspunktet ville oksygen- og kloridinnholdet være høyt, temperaturen stigende og pH-verdien noe lav, og oksidasjonen av jernet ville begynne

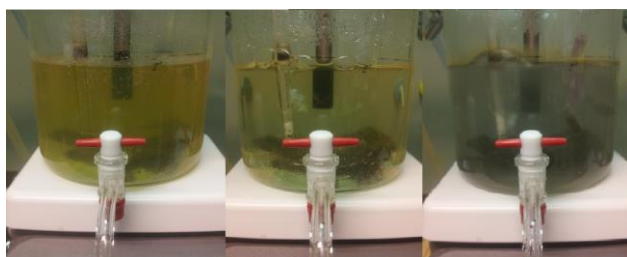


Foto 7: Rensing av elektrolytten fra et oksiderende til et reduserende miljø (fra venstre mot høyre).

umiddelbart. Etter at stålullen var hatt i elektrolytten, ville systemet lukkes⁹, og tilføringen av CO_2 -gass begynne. Etter ca. 1 time ble elektrolytten antatt å være oksygenfri (Jiang og Nešić, 2009b:3). Etter denne perioden ble pH-verdien tilpasset med natriumbikarbonat.

De overstående faktorene var alle satt for å optimalisere for siderittvekst. Lengden på forsøkene og elektrolyttens Cl^- -innhold var de to variablene som kunne forandres. Forsøkene med arkeologisk materiale ville foregå i 6, 12 og 18 dager, med kloridkonsentrasjoner bestemt av de innledende forsøkene.¹⁰ Konsentrasjonen av Cl^- -ioner vil (teoretisk sett) ikke påvirkes av siderittveksten, men forbli konstant gjennom tiden forsøkene pågikk. Selv om det er argumentert for at siderittutfellingen øker ved økt mengde klorider i elektrolytten, ville en undersøkelse av hvordan endringen i kloridkonsentrasjon påvirket systemet, være nyttig for overføringsverdien av resultatene til en naturlig kontekst.

Gjennomføringen av innledende forsøk ville ikke bare være bestemmende for de videre forsøkene med tanke på kloridkonsentrasjon. Det vil også kunne bekrefte teorien det eksperimentelle designet var utledet fra, samt å teste at utstyret i seg selv og reaktoroppsettet virket slik det var ment. Og i tilfellet av uforutsette utfordringer, ville disse kunne rettes opp i før forsøkene med det arkeologiske prøvematerialet ble igangsatt.

⁸ På stålullens overflate ble det som følge av oksideringen dannet hydrogenbobler som ga stålullen oppdrift. For å hindre stålullen i å flyte opp i prøvene ble denne derfor holdt nede ved hjelp av et jernlodd.

⁹ Systemet vil ikke kunne omtales som et absolutt lukket system, men ble lukket i den grad det var mulig.

¹⁰ Varigheten av forsøkene ble bestemt av materialet benyttet for å dannelsen av diffusjonsbarrierene (vedlegg 1).

De innledende forsøkene

Forberedelsen av materialet

Det innledende forsøket ble gjennomført hvor 3 på forhånd korroderte jernkupper og 3 rene jernkupper¹¹ ble oppbevart i det syntetiserte miljøet i 4 dager (vedlegg 6). De rene jernkupperne ble pusset med SiC-pussepapir av grovhet 500, 800 og 1000, for å gjøre dem egnet for nukleering i forkant av siderittveksten. Med unntak av markering ved å klippe av ulikt antall hjørner, ble det ikke utført ytterligere forberedelser av kupperne. Disse ville benyttes for analyse av det dannede produktet med FT-IR, samt analyse av produktets topografi med SEM-EDS. De på forhånd korroderte jernkupperne ble også pusset med SiC-pussepapir av lik grovhet, de ble markert på samme måte, men i motsatt ende i forhold til de rene kupperne, slik at samtlige kupper med sikkerhet ville kunne gjenkjennes. Imidlertid ble disse før forsøket oppbevart i 14 dager i en 10 % (v/v)¹² NaCl-løsning ved 80 °C, for dannelse av et korrosjonslag. Disse kupperne ble analysert på lik måte som de rene kupperne, men ville i motsetning gi et inntrykk av hva som kunne forventes på allerede korrodert jern. Samtlige prøver ble festet til reaktorlokket med nylontråd og silikonkorker.

Forsøket og analysene

I dette forsøket ble en NaCl-konsentrasjon på ca. 20 % (v/v) benyttet. Denne konsentrasjonen har ved tidligere forsøk vist å gi god siderittvekst og senket korrosjonshastighet (Fang, Nešić og Brown, 2006:5; Fang, Brown og Nešić, 2010:5 og 9). For raskere oppløsning av NaCl ble det benyttet magnetrører i tillegg til at elektrolytten ble varmet opp mot 80 °C. Da natriumkloridet var løst i vannet, ble omrøringen stanset, og 2,16 g stålull ble lagt på bunnen av reaktoren.¹³ Deretter ble reaktoren lukket, og tilføringen av CO₂-gass begynte. Miljøets pH ble økt fra 5,46 til den ønskelige på 6,3 ± 0,1, ved tilsetning av natriumbikarbonat (NaHCO₃).

Under dette forsøket ble det etter kort tid observert at korrosjonsproduktene på de på forhånd korroderte kupperne var påvirket av miljøet. Det viste seg at kun de mørkere/sorte korrosjonsproduktene (antagelig magnetitt) var de eneste produktene som fortsatt befant seg på metalloverflaten. I tillegg viste det seg at salter, på grunn av den høye

¹¹ Kupperne som var rene ved de ulike forsøkene begynnelsen, vil gjennom hele teksten omtales som de rene kupperne, selv om de etter endt forsøk selvfølgelig ikke lenger var rene.

¹² Vekt per volum.

¹³ I tillegg til at det ikke ville være mulig å benytte stålull som kilde til Fe²⁺-ioner, ville en kontinuerlig omrøring av elektrolytten kunne hindre utfellingen av sideritt på jernkupperne og det arkeologiske materialet. Den kontinuerlige bevegelsen av elektrolytten vil fjerne ionene fra områdene hvor de dannes, var ment å reagere og felle ut (North og MacLeod, 1987:75).

kloridkonsentrasjonen, i løpet av forsøkets første døgn hadde utkrystallisert inne i tilførringsrøret for CO₂-gass. Dette hadde funnet sted i overgangen mellom elektrolytten som hadde trukket opp i tilførringsrøret, og den tørre CO₂-gassen (foto 8). Det hadde ført til fortetning av røret slik at CO₂-tilførselen var stoppet, og oksygen igjen hadde blitt løst i elektrolytten. Dette gjorde at forsøket ble startet på nytt når blokkeringen var fjernet. Det var derfor nødvendig å rense tilførringsrøret med jevne mellomrom under forsøkene. I tillegg viste det seg at mengden gjenværende CO₂ i flasken som ble benyttet, var svært lite, hvilket gjorde at forsøket også ble avsluttet to dager før planlagt. Etter avsluttet forsøk, ble kupongene renses for elektrolytt med deionisert vann og tørket på tørkepapir i atmosfærisk luft frem til analyse.

Til FT-IR analysene ble produktene fra en på forhånd korrodert og en ren jernkupon, med skalpell skrapet av kupongen, og uten ytterligere forberedelser analysert. Forberedelsen til topografianalyse i SEM-EDS, ble gjort ved at prøvene ble sputtret med gull (Au). Sputtringen foregikk ved mellom 1,1 og 1,2 kV, mellom 9 og 10 mA og under et vakuum på rundt 3 mbar i 6 minutter. Dette ville gi et dekke på ca. 32 nm (Jeol Ltd., 6). Samtlige av SEM-EDS analysene ble gjennomført ved 15 kV (Saheb *et al.*, 2008:120; Suhor *et al.*, 2012:5).

Forsøkene med det arkeologiske materialet

På grunn av de positive resultatene fra og erfaringene gjort ved gjennomføring av det første innledende forsøket, ble det avgjort at det ikke var behov for ytterligere innledende forsøk. Dette forsøket viste at teorien, det eksperimentelle designet (så langt) og reaktoroppsettet



Foto 8: Saltutfellingen i tilførringsrøret (til venstre) og gummislangen som dette ble forlenget med (til høyre).

virket til sin hensikt. På grunn av utfordringen med tetning av tilførringsrøret, ble det avgjort å halvere NaCl-konsentrasjonen for de resterende forsøkene, til 10 % (v/v).

Hvor hyppig tilførringsrøret måtte renses, ble ytterligere redusert ved å forlenge røret med en gummislange (foto 8).¹⁴

I tillegg ble elektrolyttens initiale pH-verdi økt til $7,2 \pm 0,1$, da de fleste av korrosjonsproduktene på arkeologisk jern er mindre løselige ved denne pH-verdien (Selwyn, 2004:102).

Dette ville sammen med den fortsatt noe høye

konsentrasjonen av NaCl, føre til økt nukleering og utfelling, slik at flere og mindre krystaller ville dannes og dermed bedre dekke metalloverflaten (Nešić og Lee, 2003:625; Li *et al.*, 2013:5 og 8).

¹⁴ Dette innspillet kom litt senere i forsøksrekken, fra samarbeidspartnerne på Institutt for geofag.

Forberedelse av materialet

Det arkeologiske materialet bestod i hvert forsøk av tre prøver; to landlige og en marin (vedlegg 3). Ved hjelp av radiografi ble gjenstandenes grense til original overflate identifisert, slik at det på bakgrunn av dette kunne avgjøres hvor på gjenstandene det ville være mest hensiktsmessig å legge tverrsnittet. Dette ville dermed gi anledning til sammenlikning av tverrsnittet både før og etter forsøkene, og den ene delen ble umiddelbart støpt i epoksy.

Delingen av materialet gjorde imidlertid at tverrsnittet på delen som ble benyttet til forsøket, ville bli eksponert for elektrolytten og derfor muliggjøre diffusjon av reaktanter gjennom dette. For å forhindre en slik situasjon, ble en diffusjonsbarriere av epoksy påført tverrsnittet (vedlegg 1). Men fordi epoksysystemet var flytenende ved påføring, ville dette også trekke litt opp i det arkeologiske materialets noe porøse korrosjonskappe. Dette vil i sin tur potensielt kunne hindre observasjonen av en mulig effekt av forsøket.¹⁵ I tillegg ble også en prøve av arkeologisk jern fra landlig kontekst hatt i elektrolytten udelt. Denne ville dermed fungere både som forsikring og/eller ytterligere bekreftelse på resultatene oppnådd med den delte prøven fra landlig arkeologisk kontekst.¹⁶ Sammen med det arkeologiske materialet ble det i hvert av forsøkene også hatt ytterligere to rene jernkupper, samt en på forhånd korrodert jernkupper. De rene kupperne ble før disse forsøkene kun pusset med SiC-pussepapir av grovhet 80, da dette ville gjøre dem mer egnet for nukleering. De på forhånd korroderte kupperne, hadde vært oppbevart i en 10 % (v/v) NaCl-løsning, ved 80 °C i 39 dager (vedlegg 2).

Etter avsluttet forsøk ble samtlige av prøvene skyllet for elektrolytt i deionisert vann og umiddelbart hatt i 96,6 % etanol for å minske mengden tilført oksygen (Rémaizeilles og Refait, 2009:750). Deretter ble jernkupperne dokumentert ved fotografi, og den på forhånd korroderte og en halvdel av en ren kupper ble støpt i epoksy for tverrsnittanalyse med SEM-EDS. Den øvrige halvdelen av den rene kupper ble benyttet til topografi-analyse og den siste til FT-IR-analyse. Samtlige av de arkeologiske prøvene ble oppbevart i etanol frem til også disse ble støpt i epoksy for analyse. Samtlige tverrsnitt ble pusset med SiC-pussepapir 800, 1000, 2400 og 4000, og deretter med *diamond-paste* 15 µm og 9 µm. All pussing foregikk med etanol for å minimere tilgangen til vann og oksygen, og samtlige av prøvene ble

¹⁵ Under herdingen av epoksyen ble derfor prøvene oppbevart hengende med tverrsnittet ned, i et miljø med lav relativ fuktighet, kontrollert ved hjelp av *silica-gel*.

¹⁶ Det arkeologiske materialet fikk påsydd et perforert dekke rundt korrosjonskappen, for blant annet å hindre at denne under forberedelsene eller forsøkene ved uhell skulle slås eller på annen løsner fra prøven.

sputtret med gull. Imidlertid ble sputtre-tiden økt fra 6 til 8 minutter og dermed tykkelsen av dekket til ca. 42 nm, da noen deler av prøvene ikke hadde vært godt nok dekket (Jeol Ltd., 6).



Foto 9: Ved avslutning av det tredje forsøket med arkeologisk materiale.

Under gjennomføringen av forsøkene oppstod det likevel enkelte uforutsette hendelser. Det viste seg at det hadde vært lekkasje mellom lokk og reaktor i forsøket som varte i 18 dager. Dette hadde dermed ført til tap av vann og reintroduksjon av oksygen til systemet. Og i tillegg til at forsøket som skulle vare i 12 dager, ble avsluttet etter 9 dager på grunn av CO₂-mangel, hadde elektrolytten en noe brunlig fremtoning. Men selv om dette kan være et tegn på lekkasje, ble dette ikke umiddelbart observert i reaktoroppsettet.

Komponent Forsøk	Destillert vann	NaCl	Stålull	CO ₂ partialtrykk	Total trykk	Temperatur	pH start	pH slutt
Innledende forsøk (4 dager)	Ca. 1200 ml	Ca. 240 g	Ca. 2,16 g	Ca. 0,54 bar	Ca. 1 atm.	Ca. 51,3 ¹⁷ °C	Ca. 6,30 ¹⁸	Ca. 6,56
Første forsøk (6 dager)	Ca. 1200 ml	Ca. 120 g	Ca. 1,53 g	Ca. 0,54 bar	Ca. 1 atm.	Ca. 80,2 °C	Ca. 7,25	Ca. 7,51
Andre forsøk (9 dager)	Ca. 1200 ml	Ca. 120 g	Ca. 1,53 g	Ca. 0,54 bar	Ca. 1 atm	Ca. 80,1 °C	Ca. 7,18	Ca. 7,66
Tredje forsøk (18 dager)	Ca. 1200 ml	Ca. 120 g	Ca. 1,54 g	Ca. 0,54 bar	Ca. 1 atm.	Ca. 83,3 °C	Ca. 7,20	Ca. 7,52

Tabell 1: De ulike parameterne for samtlige av forsøkene.

¹⁷ Temperaturen var stingende og var under større deler av eksperimentet ca. 80 °C.

¹⁸ Prøvene ble hatt i elektrolytten da pH-verdien lå på 5,46, men denne ble raskt økt til 6,30 i løpet av ca. 20 min. På dette tidspunktet var fortsatt korrosjonsproduktene på de på forhånd korroderte kupongene til stede.

Resultater og diskusjon

I teksten har den generelle introduksjonen til korrosjon av arkeologisk jern, og introduksjonen til hvilken informasjon som kan finnes i korrosjonskappen, også gitt en generell introduksjon til undersøkelsens prøvemateriale. Ved deretter å beskrive observasjoner gjort av arkeologisk materiale fra kontekster der miljøet er gunstig for siderittvekst, har dette gitt bakgrunnen for undersøkelsen. Tidligere forskning har deretter redegjort for faktorer som påvirker siderittutfelling og hvordan siderittkrystaller og -lag dannes og brytes ned. Disse komponentene har deretter blitt benyttet for å utvikle det eksperimentelle designet. Nedenfor vil forsøkenes resultater beskrives og diskuteres.¹⁹

Analyser av utfellingsproduktene på jernkupongene fra det innledende forsøket

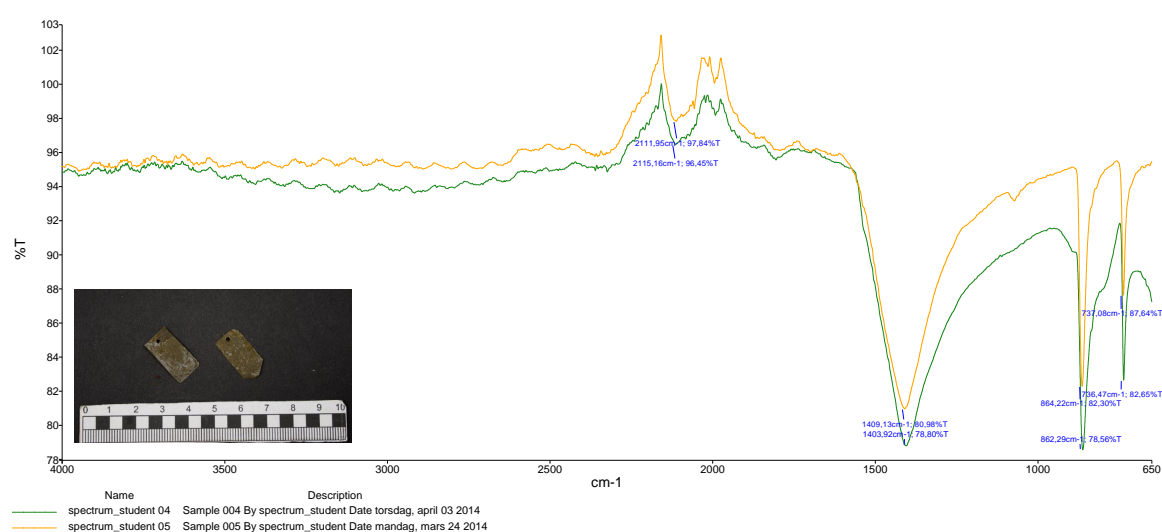
FT-IR-analyse av produktene på kupongene som før forsøket var rene

Etter avslutning av det innledende forsøket var det tydelig at utfelling hadde forekommet på jernkupongene (figur 7; vedlegg 6). De brungrønne produktene som hadde felt ut på de rene kupongene, var imidlertid ikke jevnt fordelt og dekket heller ikke hele overflaten. De var likevel tilsynelatende stabile ved oppbevaring ved normal relativ fuktighet over en lengre periode. Ved FT-IR-analyse av utfellingsproduktene ble det i det dannede spekteret observert et noe bredere, men lite intenst bånd ved $2111,95\text{ cm}^{-1}$ (figur 7). Imidlertid er bånd observert mellom $1800\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$, i et område av ir-spekteret som kalles vindu-regionen, hvor det normalt dannes svært få bånd (Derrick, Stulik og Landry, 1999:14). De båndene som dannes, er i større grad tilknyttet trippelbindinger, og ofte $\text{C}\equiv\text{N}$ -bindinger (Derrick, Stulik og Landry, 1999:198). Ulike andre karbon-trippelbindinger kan også observeres i denne regionen (Derrick, Stulik og Landry, 1999:94). Men da trippelbindinger normalt ikke er assosiert med sideritt, gjorde dette at båndet ikke ble identifisert. I områdene i spekteret til venstre for vindu-regionen og mot 4000 cm^{-1} var det i det dannede spekteret ingen markerte topper, og spekteret var i den regionen ikke mulig å tolke (figur 7). Imidlertid er verken båndene i vindu-regionen eller i regionen til venstre for dette nødvendig for korrekt å identifisere et karbonat.

FT-IR-analysen av produktene ga nemlig et kraftig og bredt bånd ved $1409,13\text{ cm}^{-1}$ (figur 7). Dette korresponderer til absorpsjonsbåndet fra ikke-hydrerte karbonater, som ligger mellom $1550\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ (strekking av C-O-bindingen) (Derrick, Stulik og Landry, 1999:116). I

¹⁹ For ytterligere resultater fra forsøkene annet enn de som er presentert i teksten eller vedlegg, kan forfatteren kontaktes.

tillegg har karbonater skarpe absorpsjonsbånd i regionen mellom 900 og 650 cm^{-1} , som i det dannede spekteret lå på 864,22 cm^{-1} (planbøying av CO_3^{2-}) og 737,08 cm^{-1} (Derrick, Stulik og Landry, 1999:117). Disse båndene er likevel typiske for karbonater generelt og vil dermed ikke kunne identifisere sideritt spesielt. I spekteret dannet av utfellingsproduktene på kupongen kunne det imidlertid observeres et bånd ved 1074,70 cm^{-1} , som sammen med de øvrige nevnte båndene er karakteristisk for tilstedeværelsen av sideritt (vedlegg 6; Savoye *et al.*, 2001:2051). Da det dannede spekteret i tillegg korresponderte godt med referansespekteret av naturlig sideritt, pekte dette i retning av at det var sideritt som under forsøket hadde felt ut på kupongene (figur 7).



Figur 7: Referansespekteret dannet av naturlig sideritt (grønn) sammenliknet med spekteret dannet av utfellingsproduktene på den rene kupongen (gul), samt bilde av kupongene.

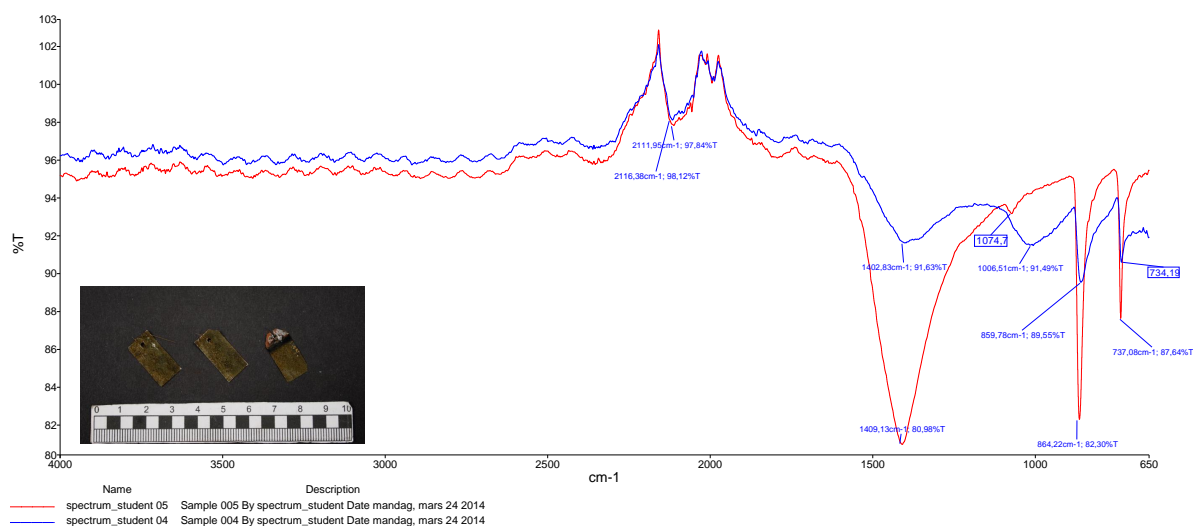
FT-IR-analyse av produktene på jernkupongene som var korroderte på forhånd

Utfellingsproduktene på kupongene som var korrodert på forhånd, hadde også en brungrønn farge, i likhet med produktene på de rene kupongene (figur 8; vedlegg 6). Men fordi reaktoroppsettet ikke dannet et fullstendig lukket system, hadde noe vann fordampet. Dette eksponerte dermed den øverste delen av en av kupongene for systemets gassfase. Dette hadde ført til dannelse av en mørk strek (antagelig av magnetitt) i området ved elektrolyttoverflaten. I tillegg var produktene på delen av kupongen som befant seg i gassfasen, oransje og metallisk grå. Spekteret dannet av korrosjonsproduktene på de på forhånd korroderte kupongene hadde klare likhetstrekk med spekteret fra produktene på de rene kupongene (figur 8). Det var likevel tydelig at produktene på de på forhånd korroderte kupongene var av

mindre rene karbonater. Antagelig på grunn av et bredt bånd ved 1006,51 cm^{-1} , var det ikke mulig å identifisere det siste båndet for sideritt ved ca. 1074,70 cm^{-1} (figur 8).

Dette brede båndet ved 1006,51 cm^{-1} var heller ikke mulig å identifisere med sikkerhet. Båndet kan stamme fra tilstedeværelsen av lepidokrokitt, og har tidligere vært funnet i spektre dannet av produkter på arkeologisk eller analogt materiale med identifisert sideritt (Matthiesen, Hilbert og Gregory, 2003:185). Lepidokrokitt danner typiske bånd ved 1164 cm^{-1} , 1020 cm^{-1} og 743 cm^{-1} , bånd som kan være skjult i andre bånd dannet i det observerte spekteret (Musić *et al.*, 2004:145).

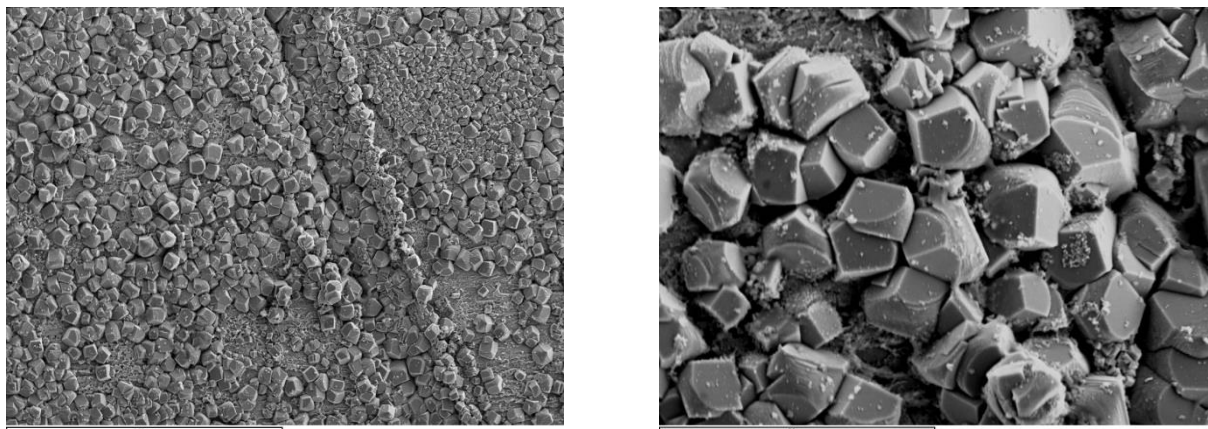
Imidlertid har både $\text{Fe}(\text{OH})_2$ og chukanovitt med større sannsynlighet vært dannet på jernkupongene under forsøket, og deres oksidasjonsprodukter kan ha påvirket spekteret. Båndet ved 1006,51 cm^{-1} kan samsvare med bånd mellom 1065 cm^{-1} og 955 cm^{-1} som dannes ved rask oksidering av chukanovitt (Azoulay, Rémazeilles og Refait, 2012:230). I dette området kan også bånd assosiert med OH-deformasjon generelt dannes (Azoulay, Rémazeilles og Refait, 2012:230; Rémazeilles og Refait, 2009:753). Bånd for spesifikke bindinger vil kunne endre posisjon i spekteret noe, avhengig av forbindelsen det inngår i. Ut fra omstendighetene er det sannsynlig at båndet har sammenheng med enten oksidering av toverdige korrosjonsprodukter som inneholder OH-grupper, og/eller som følge av utfelling av lepidokrokitt, etter avsluttet forsøk. Opphavet til båndet forblir likevel usikkert.



Figur 8: Spekteret dannet av produktene på den rene kupongen (rød) sammenliknet med spekteret dannet av utfellingsproduktene på den på forhånd korroderte kupongen (blå), samt bilde av kupongene etter avsluttet forsøk.

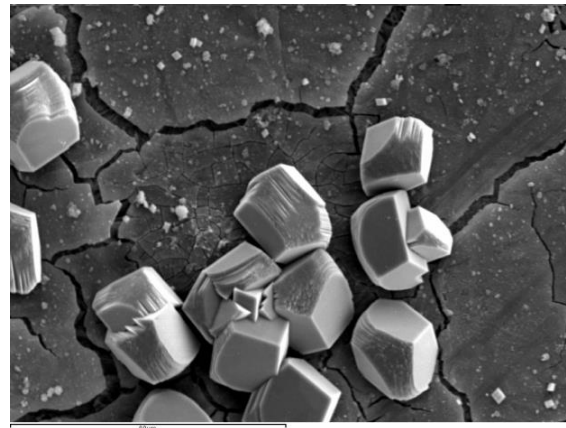
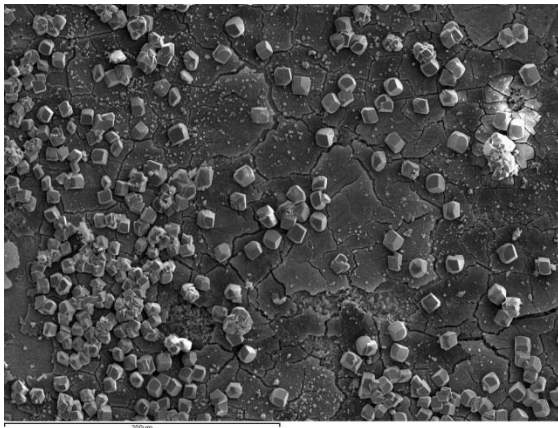
SEM-EDS-analyse av produktene dannet på jernkupongene

Karbonater danner, som nevnt, svært like spektre ved FT-IR-analyse, hvor kationen de er bundet til, kun endrer båndenes posisjon i spekteret med få cm^{-1} . På tross av at spektrene som ble dannet, korresponderte godt med referansespekteret og samsvarte med tidligere forskning, var grunnstoffanalyse og topografibilder med SEM-EDS nødvendig for korrekt identifisering av produktet. Topografibildene av både de rene og de på forhånd korroderte jernkupongene viste dannelse av typiske siderittkrystaller (figur 10 og 12). Disse var på begge kupongene av ulike størrelser. Det var færre fullt utviklede krystaller, de var noe spredt, men forekom også i samlinger hvor de vokste inn i hverandre. Imidlertid viste de utførte grunnstoffanalysene at krystallene bestod av jern, oksygen og karbon (vedlegg 6)²⁰, og bekreftet dermed at dette var siderittkrystaller.



Figur 9 og 10: Viser henholdsvis et oversiktsbilde og nærbilde av krystallene på den rene jernkupongen etter avsluttet forsøk.

²⁰ Fordi gull (Au) ble benyttet til å dekke samtlige av prøvene, vil ikke gull nevnes når grunnstoffanalysene omtales.



Figur 11 og 12: Viser henholdsvis et oversiktsbilde og et nærbilde av krystallene på den på forhånd korroderte jernkupongen etter avsluttet forsøk.

Med denne bekreftelsen på dannelsen av sideritt, ble det vist at reaktoroppsettet virket slik det var ment, og at teorien bak dannelsen av sideritt i reaktoren var korrekt og riktig tolket. Reaktoroppsettets begrensninger gjorde imidlertid at NaCl-konsentrasjonen i elektrolytten måtte reduseres. Det var likevel nødvendig å benytte en konsentrasjon som i størst mulig grad ville oppnå økt siderittvekst. Fordi NaCl-konsentrasjonen som ble benyttet, dermed ble kontrollert av oppsettet og nødvendigheten av effektiv siderittvekst, ble det avgjort at ytterligere innledende forsøk for testing av ulike NaCl-konsentrasjoner ikke var nødvendig.

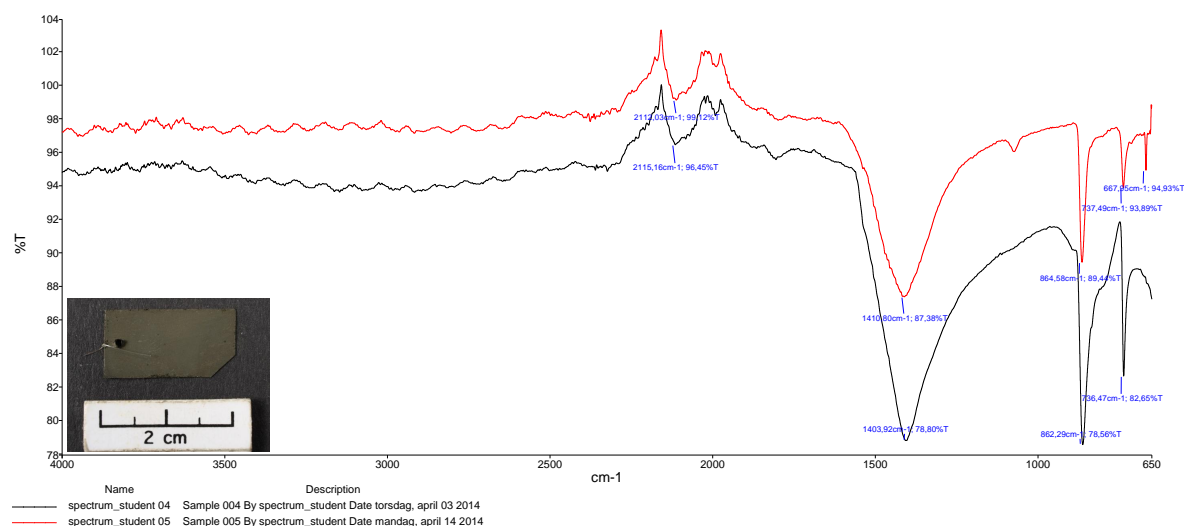
Utfellingsproduktene på jernkupongene og analysen av korrosjonsstratigrafien i tverrsnittet av det arkeologiske materialet (første forsøk, 6 dager)

FT-IR-analyse av produktene på jernkupongene

I likhet med kupongene fra det innledende forsøket, hadde det også på disse kupongene felt ut et brungrønt produkt, både på den på forhånd korroderte og de rene jernkupongene. Imidlertid var utfellingslaget uniformt, jevnt og dekket hele overflaten på de rene kupongene (figur 14 og 15; vedlegg 7). På den på forhånd korroderte jernkupongen var dette laget grovere, mindre uniformt og tydelig annerledes på grunn av korrosjonsproduktene som allerede var til stede på kupongen ved forsøkets start.

FT-IR-spekteret dannet av produktene felt ut på den ene rene jernkupongen, ga et spekter svært likt det som var dannet av produktene fra den rene kupongen i det innledende forsøket, og også dette spekteret ble sammenliknet med det som var dannet av naturlig sideritt (figur 13). Det dannede spekteret viser de karakteristiske båndene ved $1410,80\text{ cm}^{-1}$, $864,58\text{ cm}^{-1}$, $737,49\text{ cm}^{-1}$, $2112,03\text{ cm}^{-1}$, $1989,70\text{ cm}^{-1}$ og $1074,70\text{ cm}^{-1}$. Disse båndene indikerte at dette

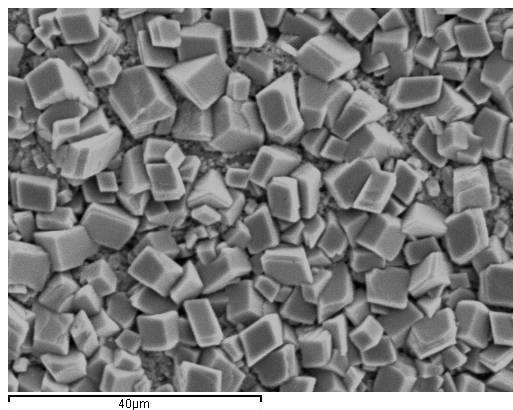
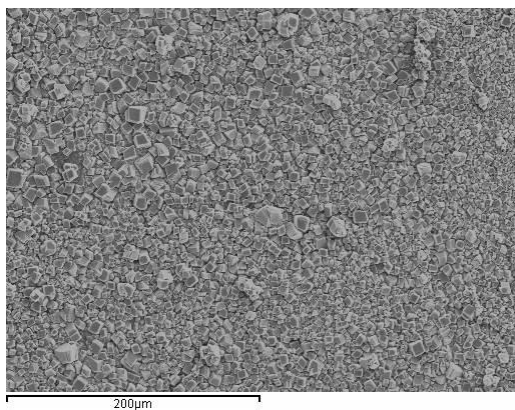
var det samme produktet som hadde felt ut i det innledende forsøket. Imidlertid ble det observert et bånd ved $667,95\text{ cm}^{-1}$. Dette båndet kan være tilknyttet CO_3^{2-} i korrosjonsproduktet chukanovitt ved 654 cm^{-1} , et bånd som ikke er assosiert med rent sideritt alene (Rémazeilles og Refait, 2009: 753–754). Imidlertid er dette båndet i et svært komplekst område av spekteret, hvor båndene i stor grad påvirker hverandre, slik at tolkning kan være vanskelig (Derrick, Stulik og Landry, 1999:94).



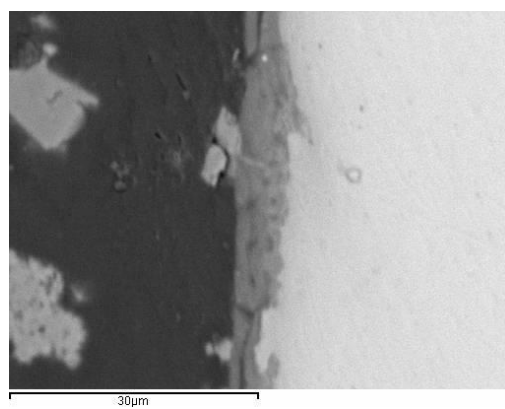
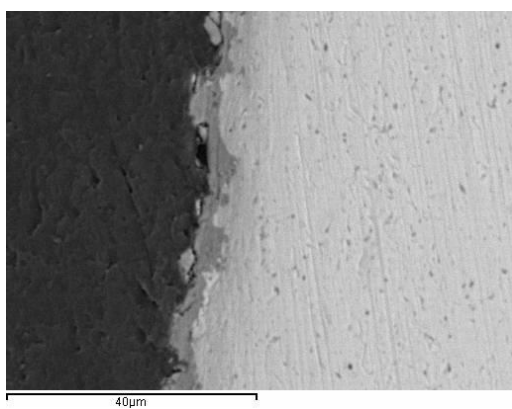
Figur 13: Referansespekteret dannet av naturlig sideritt (sort) sammenliknet med spekteret dannet av utfellingsproduktene på den rene kupongen fra første forsøk med arkeologisk materiale (rød), samt bilde av kupongen.

SEM-EDS-analyse av produktene dannet på kupongene under dette forsøket

Igjen viste FT-IR-analysen at utfellingsproduktet som var dannet, var et karbonat og antagelig sideritt. For bekreftelse på at det var sideritt, måtte likevel en grunnstoffanalyse gjennomføres, og topografibilder ville kunne vise hvordan endringene i systemet hadde påvirket siderittveksten.



Figur 14 og 15: Viser henholdsvis et oversiktsbilde og et nærbilde av krystallene dannet på jernkuponen.



Figur 16 og 17: Viser henholdsvis tverrsnittet av den rene og den på forhånd korroderte jernkuponen etter avsluttet forsøk.

Ved sammenlikning av topografibildene gjort i SEM av de rene kupongene fra det innledende og fra det første forsøket med arkeologisk materiale, kan det observeres tydelige forskjeller. Krystallene dannet i det første forsøket med arkeologisk materiale var mindre, jevnere fordelt og dekket tilsynelatende større deler av overflaten (figur 9 og 14). I tillegg hadde disse en mer utviklet rombisk form, hvor krystallene dannet i det innledende forsøket i større grad fortsatt viste avrundede hjørner og kanter (figur 10 og 15).

Ulikhetene mellom siderittkrystallene og dannelsen av et mer homogent og jevnt lag over hele kupongens overflate, skyldes endring av flere faktorer. Fordi forsøket varte lenger, ga dette mer tid til siderittveksten, og dermed klarere krystallform. I det innledende forsøket ble det observert at siderittveksten var konsentrert ved større ujevnheter i metalloverflaten (ripen i figur 9). Ved å benytte grovere gradering på pussepapiret brukt i forberedelsene, økte følgelig det gunstige området for nukleering. I tillegg bidro den økte pH-verdien også med å tilrettelegge for økt nukleering, med flere og mindre krystaller (Nešić og Lee, 2003:625; Li *et*

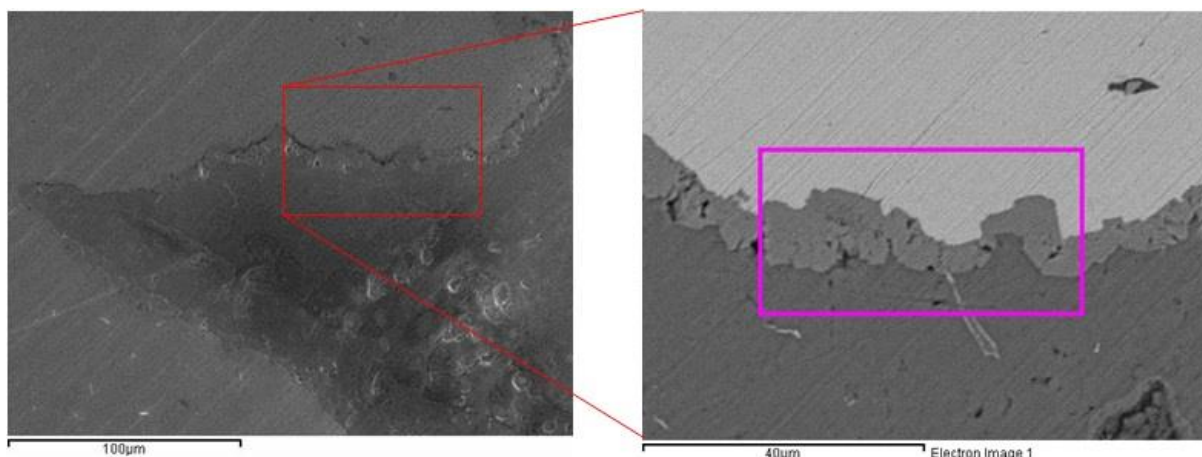
al., 2013:5 og 8–9). Den senkede NaCl-konsentrasjonen som ble benyttet, gjorde nødvendigvis også at elektrolyttens ionestyrke sank. Denne var likevel forholdsvis høy, og den benyttede konsentrasjonen på ca. 10 % (v/v), har ved tidligere forsøk vist å bidra til god siderittvekst (Fang, Brown og Nešić, 2010:5–6).

Tverrsnittet av den rene kupongen viste at siderittkrystallene dekket hele metalloverflaten med et tynt (enkelte steder under $5\mu\text{m}$), men tett vedhengende lag (figur 16). Tverrsnittet av den korroderte kupongen viste et liknende tynt lag (mellom 10 og $3\mu\text{m}$), som ved metalloverflaten også var vedhengende (figur 17). Imidlertid var det tendenser til avskalling i de ytre lagene av denne kupongens korrosjonsprodukter. Overflaten av korrosjonsproduktene på den på forhånd korroderte kupongen var likevel svært rett, i motsetning til overflaten av korrosjonslaget dannet på den rene kupongen. Fordi det tilsynelatende var en intakt overflate, kan dette tyde på at siderittkrystallene dannes i åpne rom i korrosjonskappen, på, rundt og av de tidligere dannede korrosjonsproduktene.

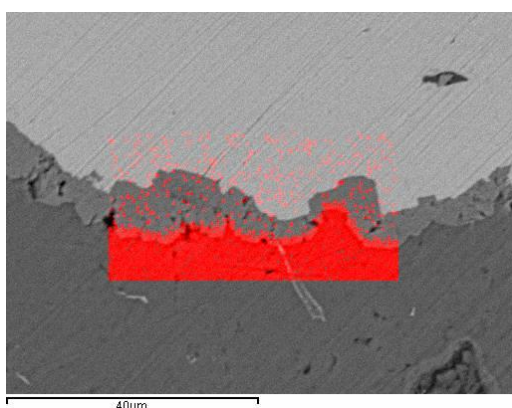
Grunnstoffanalysen gjort av tverrsnittet av den rene kupongen viste at korrosjonslaget bestod av karbon, jern og oksygen (vedlegg 7). Analyse av disse produktenes overflate identifiserte også natrium, hvilket kan forventes på grunn av elektrolyttens høye konsentrasjon av NaCl. Imidlertid ble det også identifisert kalsium (Ca), hvor tilstedeværelsen kan bli tilskrevet forekomsten av kalsium i NaCl benyttet under forsøket. Kalsiumet kan følgelig ha reagert med karbonatet i elektrolytten og felt ut som kalsiumkarbonat (CaCO_3), men dette ble likevel kun observert ved overflateanalysen (vedlegg 7). Grunnstoffanalysen av tverrsnittet på den på forhånd korroderte kupongen viste tilsvarende resultater (vedlegg 7).

SEM-EDS-analyse av de arkeologiske prøvenes tverrsnitt

I tverrsnittet av den delte prøven fra landlig arkeologisk kontekst (F-1035217) ble det gjennomført analyser av korrosjonsproduktene i flere områder (vedlegg 7). Blant disse områdene ble korrosjonsproduktene i en slaggpore analysert (figur 18 og 19). I dette området ble det observert en skarp endring i kloridinnholdet i korrosjonsproduktene innover mot metallens overflate (figur 20).



Figur 18 og 19: Viser tverrsnittet av slaggporen hvor det ble gjennomført grunnstoffanalyse.

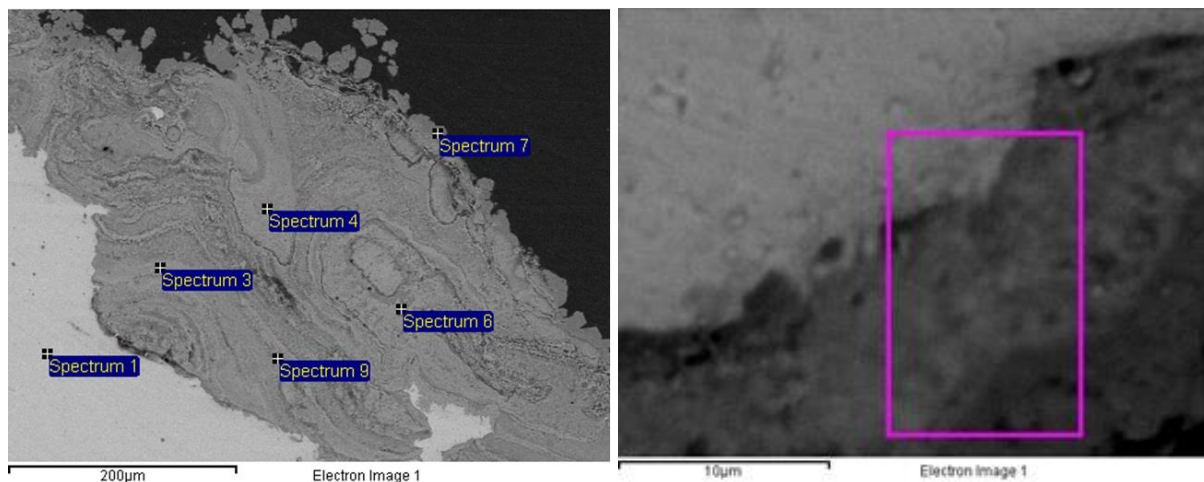


Figur 20: Viser hvordan klor var fordelt i det analyserte området. Det kan se ut som klor er identifisert et lite stykke inn i det antatte siderittet. Men fordi elektronstrålen også måler litt inn i dybden av prøven, gjør dette at krystallenes ujevne overflate kan bidra til en slik illusjon.

Ved punkt-analyse av korrosjonsproduktene i dette området viste det seg at disse innerst ved metalloverflaten kun bestod av karbon, oksygen og jern, i likhet med produktene på jernkuponene (vedlegg 7). Det er antatt at dette er et nydannet siderittlag.²¹ Også ved analyse av den arkeologiske prøven fra marin kontekst (Løkke#2) ble et liknende fenomen observert (figur 21). Ved punktanalysene av grunnstoffer i dennes korrosjonskappe, viste samtlige målinger at korrosjonsproduktene bestod av karbon, oksygen og jern (vedlegg 7). Det ble også observert noe silikon og natrium, og kun ved én punktmåling ble det identifisert klor. Imidlertid var denne toppen svært liten, slik at den til sammenlikning med de klorholdige korrosjonsproduktene i den delte arkeologiske prøven fra landlig kontekst var svært liten (vedlegg 7). Ved en grunnstoffordelingsanalyse av et annet område i nesten den fulle bredden

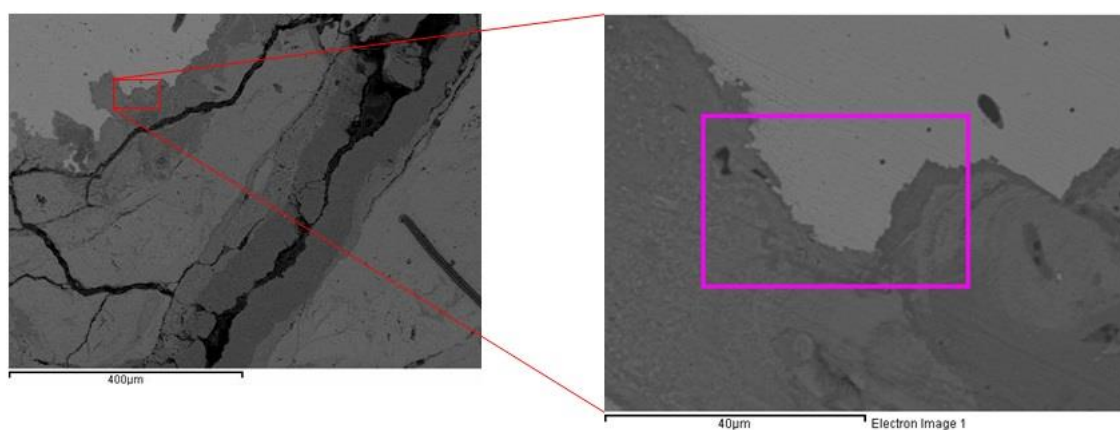
²¹ Med analysemetodene tilgjengelig for denne undersøkelsen var det ikke mulig å direkte identifisere produktene i korrosjonskappene på det arkeologiske prøvematerialet. Derfor omtales produktene som antatt å være sideritt.

av korrosjonskappen på prøven fra mariarkeologisk kontekst, identifiserte ikke analysen klor (figur 22).

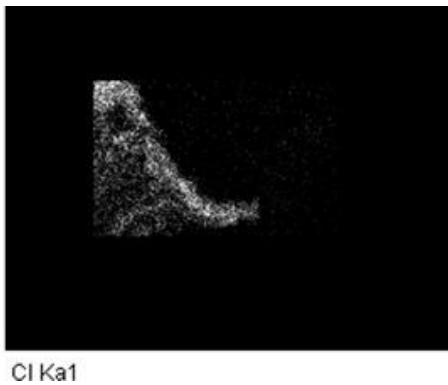


Figur 21 og 22: Henholdsvis punktanalysene og området hvor grunnstoffordelingsanalyse av korrosjonsproduktene på prøven fra mariarkeologisk kontekst ble gjennomført.

I korrosjonskappen på den arkeologiske prøven fra landlig kontekst som ikke var delt før forsøkets start (F-1006651), gjentok observasjonene seg. Imidlertid viste disse analysene at det var begrensninger i det antatte sideritt-lagets utstrekning, og at produktet altså ikke hadde felt ut over hele gjenstandens overflate (figur 23–25).



Figur 23 og 24: Analyseområde av tverrsnittet til den ikke delte prøven (F-1006651) fra landlig arkeologisk kontekst.



Figur 25: Fordelingen av klor i analyseområdet vist i figur 24.

I dette forsøket var alle faktorene optimalisert for siderittvekst. Temperatur og pH lå i området hvor tidligere forskning har vist at utfellingshastigheten var høy. Konsentrasjonene av CO_3^{2-} , Fe^{2+} og Cl^- -ioner var kun begrenset av det benyttede reaktoroppsettet og eksperimentelle designet. Imidlertid kan det ha vært prosesser i systemet som har bidratt til å skape ytterligere tilrettelegging for siderittvekst, som ikke innledningsvis var tatt i betraktning.

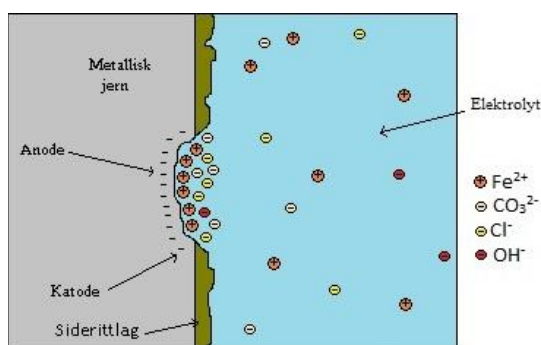
Ved generell korrosjon av jern i arkeologisk kontekst, vil oksideringen av jernet føre til en økende positiv ladning ved metalloverflaten (Turner-Walker, 2008:49). Denne positive ladningen motvirkes ved at anioner i elektrolytten diffunderer gjennom korrosjonskappen, og i de fleste tilfeller vil dette i hovedsak være kloridioner. I elektrolytten benyttet under dette forsøket var det imidlertid også høy konsentrasjon av karbonationer, som også diffunderer inn mot metalloverflaten. Dette har dermed bidratt til at det ved metalloverflaten, som følge av korrosjonen, har vært opprettholdt høye konsentrasjoner av CO_3^{2-} , Fe^{2+} og Cl^- -ioner, i forhold til den øvrige elektrolytten. Som beskrevet, er dette positivt for utfelling av sideritt. Fordi forbruket av elektroner i reduserte miljøer foregår ved utvikling av hydrogengass og dannelse av OH^- -ioner, vil dette øke pH-verdien ved metalloverflaten og derfor også tilrettelegge for siderittveksten.

De toverdige produktene som vanligvis dannes ved korrosjon av jern i arkeologisk kontekst, ville som beskrevet, normalt opprettholde kontinuerlig korrosjon ved videre hydrolyse og utfelling av korrosjonsprodukter som opprettholder elektrisk kontakt med systemets katode. Imidlertid er det også beskrevet at karbonatholdige forbindelser dannes til fordel for klorholdige, hvis begge er til stede i miljøet (Drissi *et al.*, 1995:2034; Rémazeilles og Refait, 2009:749). De dannede FeOH_2 og *GR*-produktene er metastabile i forhold til chukanovitt og sideritt, og chukanovitt er metastabilt i forhold til sideritt. Dette bidrar dermed til at hoveddelen av utfellingsproduktene (teoretisk sett) består av sideritt og chukanovitt.

Jamføres dette med observasjonene gjort av jernkupongene, viser analysene av både den rene og den på forhånd korroderte kupongen at utfellingen av sideritt og veksten av krystallene dannet et tynt, men tett lag som hadde vedheft til metalloverflaten. I tillegg identifiserte ikke analysene av kupongene klor i disse korrosjonsproduktene, til tross for den høye konsentrasjonen i elektrolytten.

Klor ble med unntak av én punktanalyse²² heller ikke identifisert i korrosjonskappen på den marinarkeologiske prøven, verken ved ytterligere punktanalyser eller ved grunnstoffordelingsanalyse (vedlegg 7). Liknende observasjon ble også gjort ved analysene av tverrsnittet av begge prøvene fra landlig arkeologisk kontekst. Her var det et klart skille i innholdet av klor der det var antatt at sideritt hadde felt ut på metalloverflaten, og områdene hvor dette ikke hadde forekommet. Dette indikerer følgelig at utfellingen av de nye produktene, antagelig sideritt, påvirker kloridionene i elektrolytten på en slik måte at disse ble separert fra metalloverflaten der produktet hadde felt ut.

At den antatte siderittveksten på prøvene fra landlig arkeologisk kontekst tilsynelatende kun dannet et distinkt lag ved metalloverflaten, samsvarer med tidligere omtalte forsøk hvor dannelsen av det karbonatholdige produktet kun foregikk ved metalloverflaten (Saheb *et al.*, 2011:1105). Fordi sideritt er en dårlig elektrisk leder, vil et sideritt-lag ikke kunne overføre elektroner fra systemets anode til dets katode, og i tillegg har tidligere forskning vist av et sideritt-lag vil hindre ytterligere dissosiasjon av Fe^{2+} -ioner. Hvis det ikke dannes flere Fe^{2+} -



Figur 26: Miljøet ved metalloverflaten som er gunstig for siderittvekst konsentreres og avtar i omfang etter hvert som et sideritt-lag dannes, siden sideritt-laget hemmer dissosiasjonen av Fe^{2+} -ioner.

ioner, vil også hovedårsaken til at kloridionene diffunderer inn i korrosjonskappen, ikke lenger være til stede. Disse vil teoretisk sett danne likevekt med kloridkonsentrasjonen i det omkringliggende miljøet. I analysene av korrosjonsproduktene på det marinarkeologiske materialet viste prøvene at disse nærmest var klorfrie (vedlegg 7). Imidlertid ble det ved analysene av prøvene fra dette forsøket ikke identifisert vekst av produktet over hele overflaten av prøvematerialet. På grunn av forskjellen i tykkelse av disse prøvenes korrosjonskappe, tilsier dette at veksten ble diffusjonskontrollert. Det vil

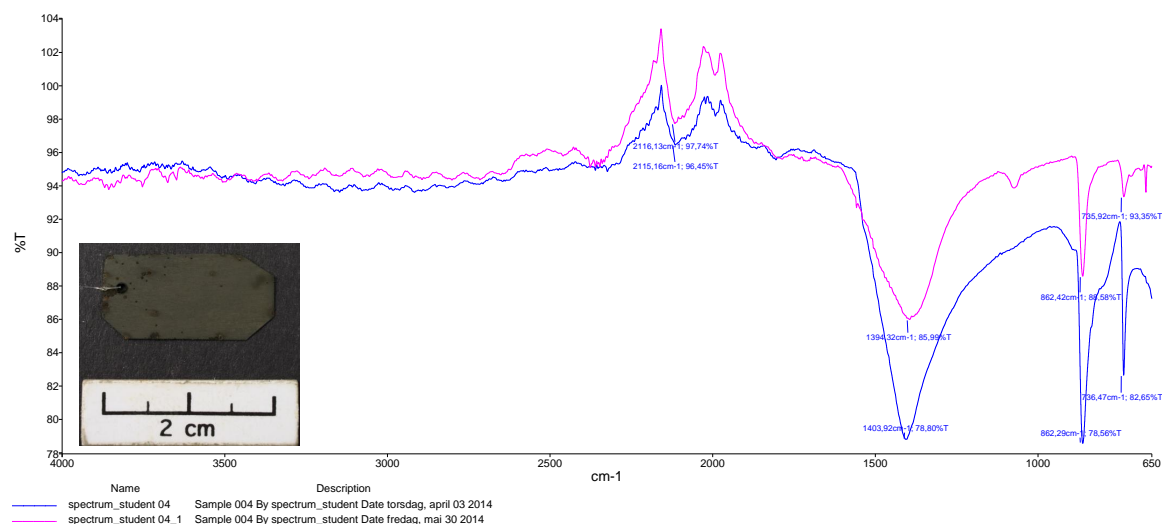
²² Mengden klor identifisert ved dette punktet, var svært liten.

altså være diffusjonshastigheten til CO_3^{2-} gjennom den aktuelle korrosjonskappen som avgjør veksthastigheten. Tid var altså den begrensende faktoren under dette forsøket. Nedenfor vil analysene av det andre forsøket med arkeologisk materiale omhandles. Dette forsøket hadde en varighet på 9 dager.

Utfellingsproduktene på jernkupongene og analysen av korrosjonsstratigrafien i tverrsnittet av det arkeologiske materialet (andre forsøk, 9 dager)

FT-IR- og SEM-EDS-analyse av produktene på jernkupongene

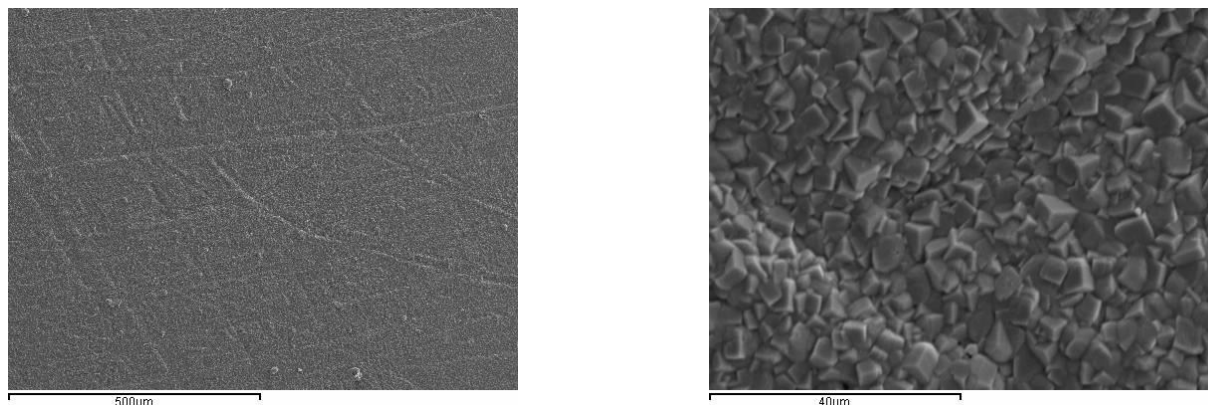
Produktene som hadde felt ut på kupongene i dette forsøket, var utseendemessig svært likt det observert på kupongene etter forsøket på 6 dager. Dette var også her brungrønt og dekket jevnt over hele kupongen. Imidlertid hadde det forekommet mørkere områder og enkelte sorte prikker på overflaten (figur 27; vedlegg 8). Det dannede FT-IR-spekteret var også svært likt, med bånd og topper i de samme områdene. I dette tilfellet var båndene ved $2116,13\text{ cm}^{-1}$, $1997,3\text{ cm}^{-1}$, $1394,32\text{ cm}^{-1}$, $1074,7\text{ cm}^{-1}$, $862,42\text{ cm}^{-1}$, $735,92\text{ cm}^{-1}$ og $668,9\text{ cm}^{-1}$. Imidlertid var båndenes intensitet noe svakere.



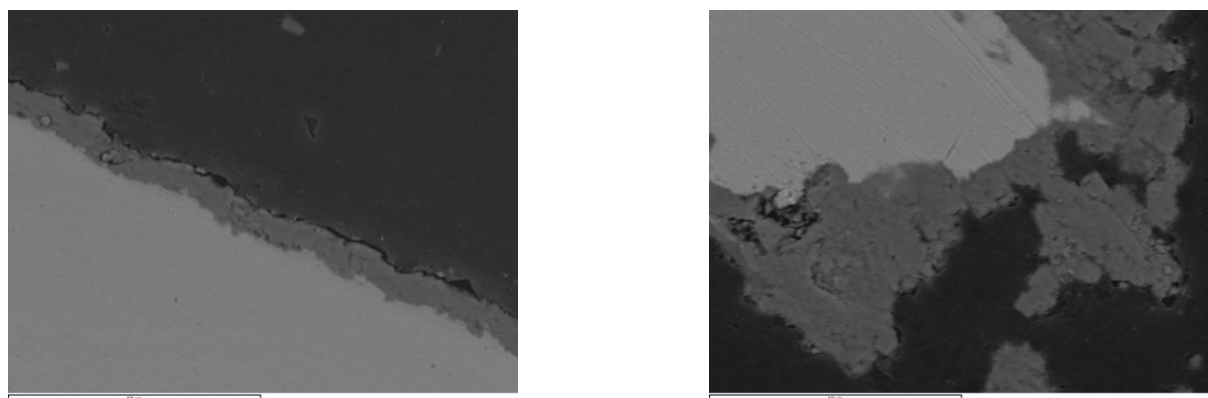
Figur 27: Referansespekteret dannet av naturlig sideritt (blå) sammenliknet med spekteret dannet av utfellingsproduktene på den rene kupongen fra andre forsøk med arkeologisk materiale (rosa), samt bilde av kupongen.

De mørkere områdene kan ha sammenheng med årsaken til at elektrolytten ved forsøkets slutt hadde fått en brunlig farge. Dette antas å være på grunn av reintroduksjon av oksygen i systemet. Imidlertid ble det ikke umiddelbart observert noen klar lekkasje i reaktoroppsettet. Topografibildene i SEM viste et svært tett lag av mindre krystaller (figur 28 og 29). Det var i

tillegg også mulig å observere enkelte av ripene laget i metalloverflaten dannet under forberedelsen. Krystallaget fulgte til en viss grad også underlagets topografi.

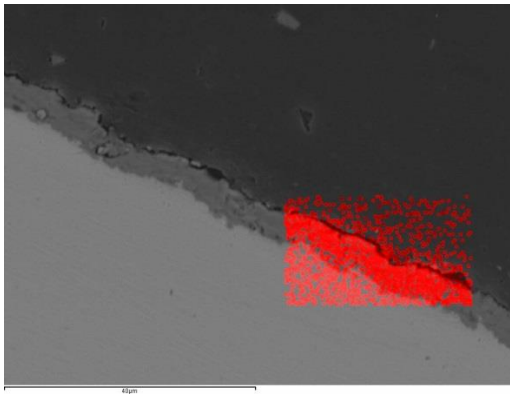


Figur 28 og 29: Viser henholdsvis oversiktsbilde og nærbilde av krystallagets topografi, dannet på den rene jernkuponen etter 9 dager.



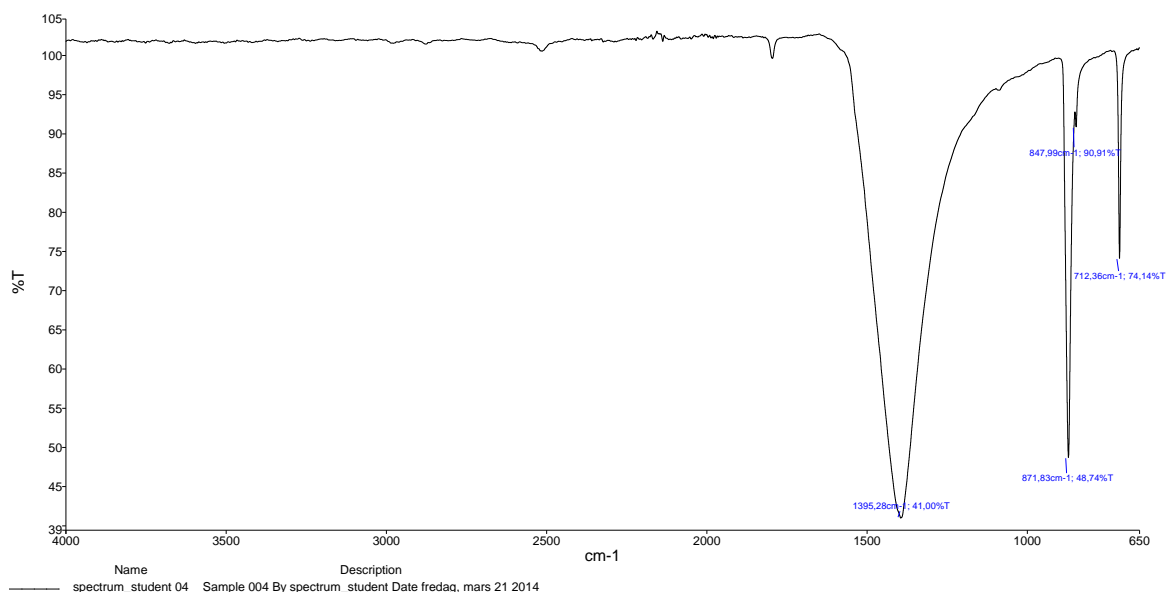
Figur 30 og 31: Viser henholdsvis tverrsnittet av den rene (ca. 5µm tykt) og den på forhånd korroderte kupongen (u jevn tykkelse) etter 9 dager.

Ved grunnstoffanalyse av både den rene og den på forhånd korroderte kupongen ble jern, karbon og oksygen identifisert, men ingen klor, i likhet med analysene i de tidligere forsøkene (vedlegg 8). Imidlertid ble også natrium og kalsium identifisert ved punktanalyse av tverrsnittene. Derfor ble det også gjennomført en grunnstoffordelingsanalyse av korrosjonsproduktene på den rene kupongen (figur 32; vedlegg 8).



Figur 32: Viser fordelingen av kalsium i korrosjonsproduktene på den rene jernkuponen etter avsluttet forsøk.

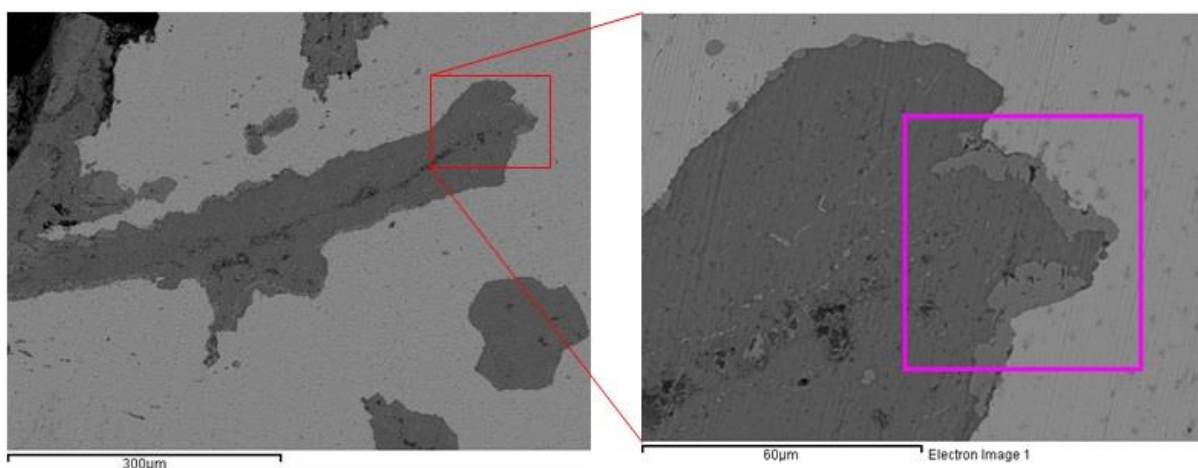
Denne analysen viste store mengder kalsium, noe som ikke tidligere var observert i det antatte sideritt-laget. Kalsium har likevel vært observert (i mindre mengder), og det var som nevnt kalsium i det benyttede NaCl. Sammenliknes et FT-IR-spekter av naturlig kalsiumkarbonat (CaCO_3 ; figur 33) med det dannet av kjent sideritt, er det tydelig at det på kupongen var dannet sideritt. Dette bekreftes også av topografibildet og grunnstoffanalysen. Dette utelukker imidlertid ikke dannelsen av CaCO_3 , da et FT-IR-spekter av CaCO_3 antagelig ville bli skjult i et FT-IR-spekter av sideritt. Da det i tillegg kan ha vært en lekkasje av oksygen inn i reaktoren, samt sideritts ustabilitet i kontakt med oksygenholdig elektrolytt, åpner dette for at det identifiserte kalsiumet kan være sideritt omdannet til CaCO_3 . Dette var likevel ikke mulig å bekrefte eller avkrefte i denne undersøkelsen.



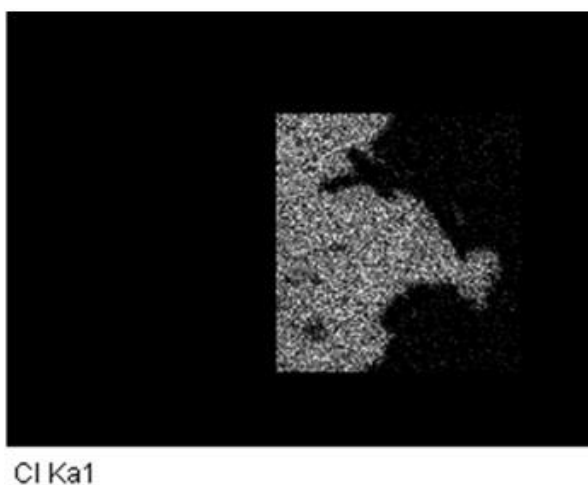
Figur 33: FT-IR-spekter av naturlig kalsiumkarbonat (CaCO_3), hvor de karakteristiske karbonatbåndene ses ved $1395,28 \text{ cm}^{-1}$, $871,83 \text{ cm}^{-1}$ og $712,36 \text{ cm}^{-1}$.

SEM-EDS-analyse av de arkeologiske prøvenes tverrsnitt

Ved analyser av korrosjonsproduktene i tverrsnittene av de arkeologiske prøvene, viste disse en liknende tendens som de arkeologiske prøvene i 6-dagers-forsøket. I den delte arkeologiske prøven var det områder hvor det antatte siderittet hadde felt ut og separert kloridene fra metalloverflaten (C – 36375; figur 34–36). Imidlertid kunne det der også observeres at det var områder hvor dette ikke hadde forekommet. Det ble kun gjennomført en enkelt analyse av den ene av de to arkeologiske prøvene som før forsøket var hele (F – 1008503), og i denne ble ikke en slik observasjon gjort (vedlegg 8). I analysene av den andre prøven som ikke var delt før forsøket (F – 1007688), ble ikke klor identifisert, verken med punktanalyse eller grunnstoffordelingsanalyse (vedlegg 8). Det ble kun ved én punktanalyse av samtlige arkeologiske prøver fra dette forsøket identifisert kalsium (vedlegg 8). Imidlertid er det sannsynlig at det identifiserte kalsiumet befant seg i korrosjonsproduktene før forsøket startet.

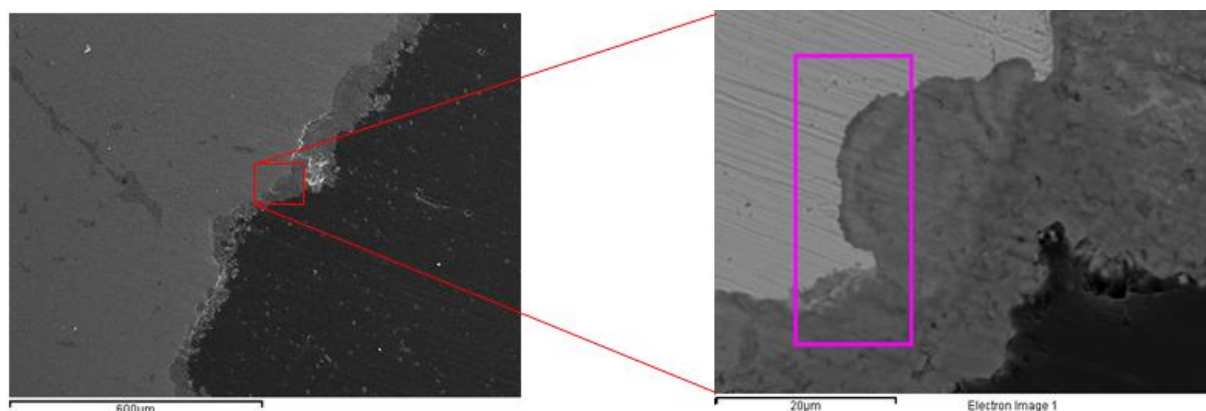


Figur 34 og 35: Henholdsvis oversiktsbilde og nærbilde av område av den delte arkeologiske prøven hvor grunnstoffordelingsanalyse ble gjort.

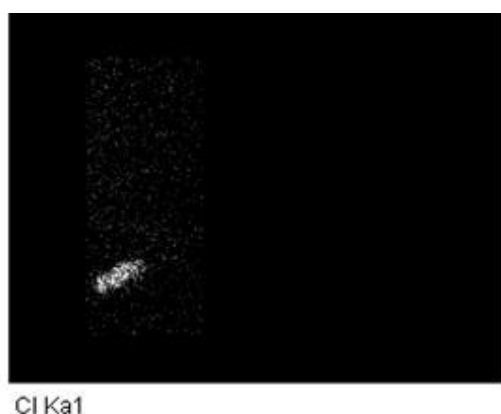


Figur 36: Fordelingen av klor i området vist i figur x.

I analysene av den marinarkeologiske prøven ble klor kun identifisert i en mindre lomme i korrosjonsproduktene (Løkke#1; figur 37–39). I de øvrige produktene analysert på denne prøven, ble det ikke identifisert klor (vedlegg 8).



Figur 37 og 38: Oversiktsbilde og nærbilde av området av den arkeologiske prøven hvor grunnstoffordelingsanalysen ble gjennomført.



Figur 39: Fordelingen av klor i området vist i figur 38.

Analysene gjort av kupongene i dette forsøket bekreftet observasjonene gjort i forsøket som varte i 6 dager. Likevel viste laget av krystaller på den rene jernkupongen at de ytterligere tre dagene som forsøket varte, bidro til dannelse av et svært tett lag. Imidlertid ble ikke laget mye tykkere. Dette kan tyde på at miljøet dannet ved metalloverflaten, som altså var svært gunstig for siderittvekst, til en viss grad kan ha opphørt da det første dekkende laget var etablert, slik at det ikke lenger ble dissosiert Fe^{2+} -ioner. Dette kan ha vært en medvirkende årsak, men kan ikke forklare fraværet av klor i enkelte av prøvenes korrosjonskapper.

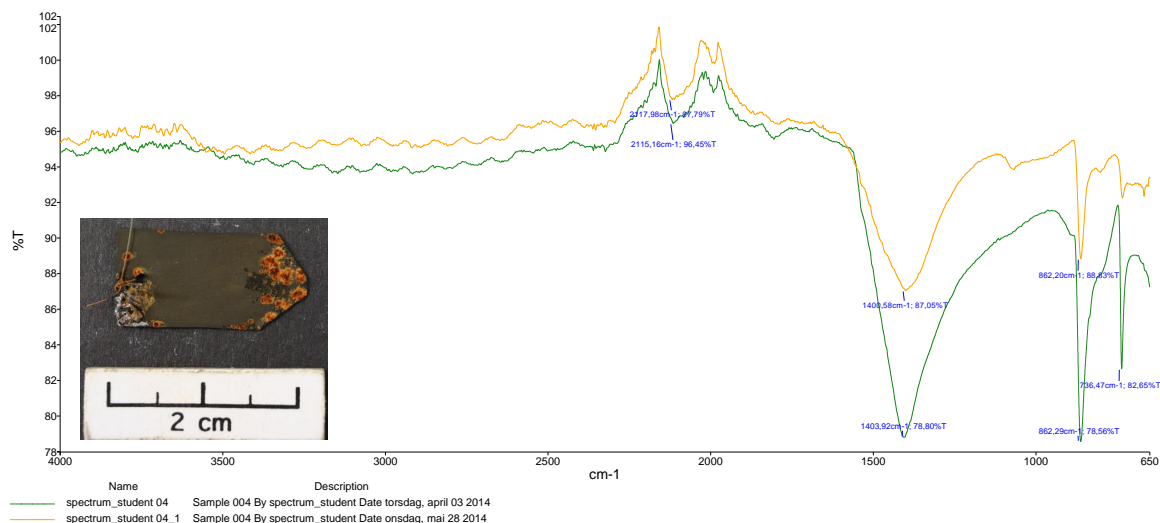
Den betydelige konsentrasjonen kalsium i korrosjonsproduktene på den rene jernkupongen, kan antagelig være en indikasjon på lekkasje. I dette forsøket var det imidlertid usikkerhet om hvorvidt dette hadde forekommet. I det siste forsøket var det derimot ingen tvil om at det hadde vært lekkasje. Resultatene ga dermed en indikasjon på hvilken effekt reintroduksjon av

oksygen til elektrolytten ville ha på de dannede siderittkrystallene (hva som teoretisk sett skjer med sideritt på arkeologisk gjenstandsmateriale ved utgravning).

Utfellingsproduktene på jernkupongene og analysen av korrosjonsstratigrafien i tverrsnittet av det arkeologiske materialet (tredje forsøk, 18 dager)

FT-IR- og SEM-EDS-analyse av produktene på jernkupongene

På grunn av lekkasjen og tap av vann under dette forøket, hadde den ene rene og den på forhånd korroderte jernkupongen kommet inn i reaktorens gassfase. Også den øverste delen av den siste kupongen var i gassfasen. Imidlertid var det tidligere omtalte brungrønne laget dannet på kupongene. Områdene eksponert for gassfasen hadde i større eller mindre grad utviklet et blekt rosa-blått metallisk, blankt produktlag (vedlegg 9). Dette var likt med det observert på den ene på forhånd korroderte kupongen i det innledende forsøket, som også hadde kommet over elektrolyttoverflaten. Dette var altså et produkt som dannes i en CO₂-atmosfære mettet med vanndamp, men her også ved tilstedeværelse av oksygen.²³ På kupongene hadde det også felt ut typiske oransjerøde korrosjonsprodukter assosiert med korrosjon i et oksygenrikt miljø (vedlegg 9).

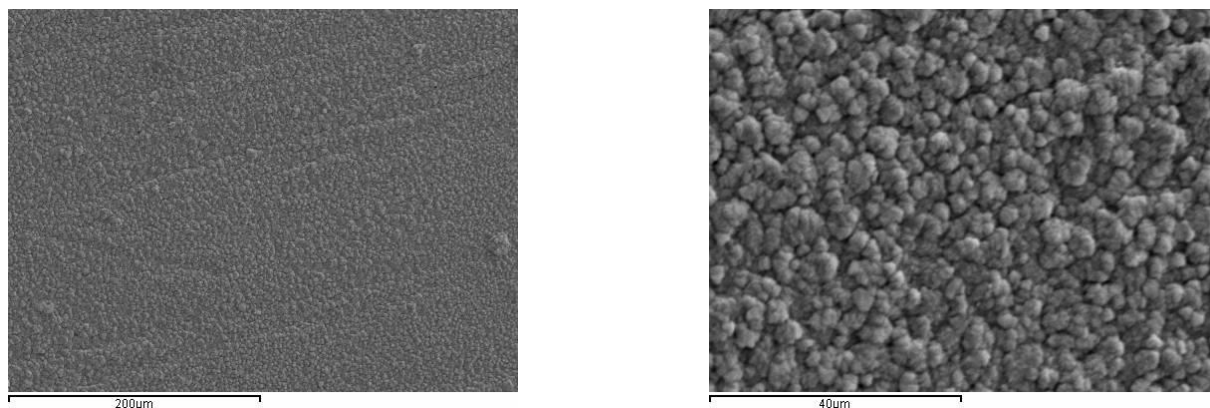


Figur 40: Referansespekteret dannet av naturlig sideritt (grønn) sammenliknet med spekteret dannet av utfellingsproduktene på den rene kupongen fra tredje forsøk med arkeologisk materiale (gul), samt bilde av kupongen.

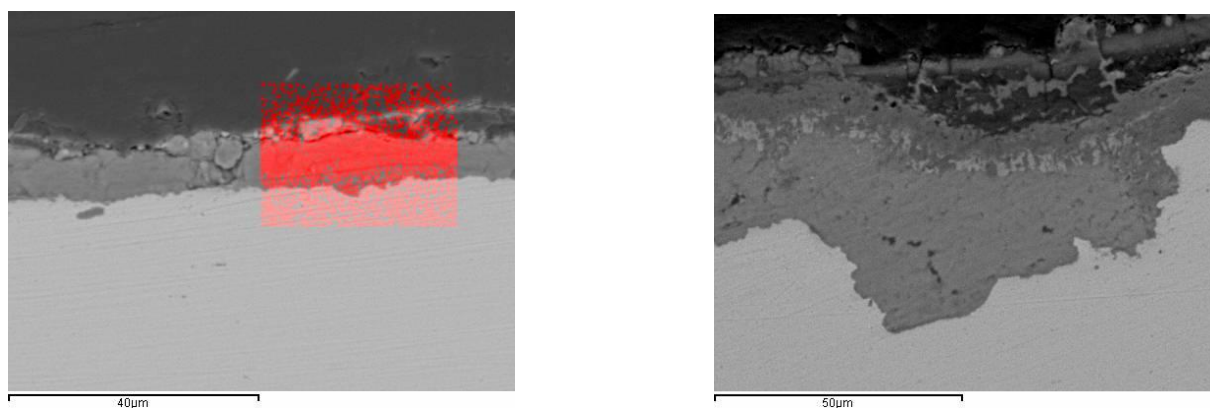
FT-IR-spekteret av korrosjonsproduktene dannet på den ene rene kupongens overflate viste de karakteristiske båndene ved 2117,98 cm⁻¹, 1992,3 cm⁻¹, 1400,58 cm⁻¹, 1067,2 cm⁻¹, 862,20

²³ Det er mulig dette produktet kan ha vært chukanovitt, men det ble ikke gjort ytterligere undersøkelser av dette.

cm^{-1} , $734,44 \text{ cm}^{-1}$, $668,9 \text{ cm}^{-1}$, observert ved analysene i de tidligere forsøkene. I tillegg ble det også observert en liten skulder ved $805,02 \text{ cm}^{-1}$, som kan tolkes å være til stede i spekteret av naturlig sideritt, uten å være markert. Båndene som ble dannet, var likevel ikke av samme intensitet som de observert tidligere. Dette kan tyde på at det dannede siderittet var i ferd med å brytes ned. Dette ble også observert ved topografibildene av kupongoverflaten (figur 41-42).



Figur 41 og 42: Viser henholdsvis oversiktsbilde og nærbilde av de brungrønne produktene på overflaten av den ene rene kupongen etter endt forsøk.

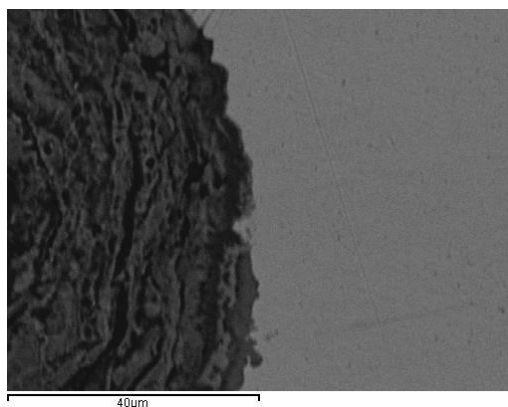
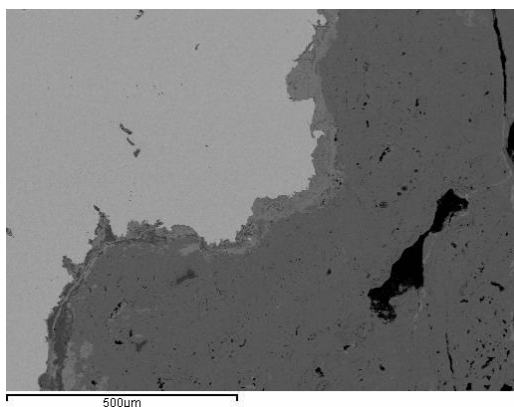


Figur 43 og 44: Viser henholdsvis området hvor det ble gjennomført grunnstoffordelingsanalyse av den rene kupongen (den røde markeringen indikerer kalsium) og punktanalyse av den på forhånd korroderte kupongen.

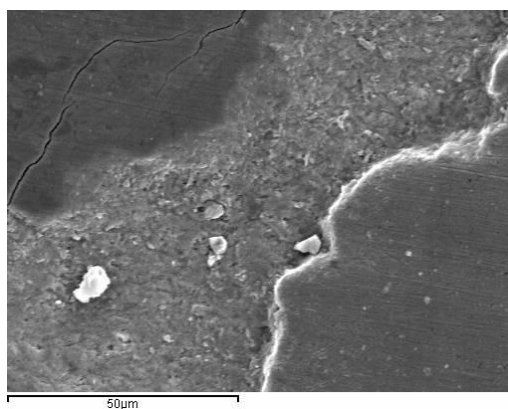
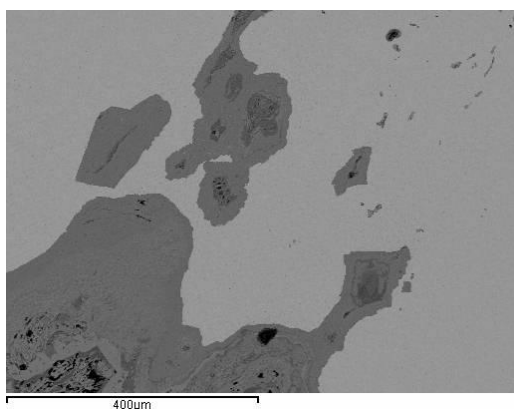
Analysene av produktene på den rene kupongen viste svært likt resultat som det observert i forsøket som varte i 9 dager: ingen klor, men svært mye kalsium (figur 43; vedlegg 9). Imidlertid fremviste topografibildene produkter som hadde et ujevnt, avrundet ytre (figur 42). På grunn av det dannede FT-IR-spekteret, grunnstoffanalysene og likheten med produktene på den rene kupongen i forsøket som varte i 9 dager, er det sannsynlig at dette kan være svært nedbrutte siderittkrystaller hvor større deler av sideritten har vært erstattet med kalsiumkarbonat. I figur 43 kan det likevel observeres at mengden kalsium avtar inn mot

metalloverflaten, hvilket indikerer at en mulig omdannelse foregår fra utsiden og inn, slik det kan forventes hvis laget brytes ned og erstattes ved påvirkning fra miljøet. Dette tyder også på at laget dannet på metalloverflaten, fortsatt har hindret dissosiasjon av Fe^{2+} -ioner. Hvis ikke dette hadde vært tilfellet, ville også disse produktene inneholdt klor, lik produktene på samtlige av de øvrige prøvene i dette forsøket (vedlegg 9).

Hvis materialet sammenliknes med prøvene fra de tidligere forsøkene, kan det som antakelig har vært restene av et tidligere dannet sideritt-lag, observeres på samtlige av prøvene (figur 45–48).



Figur 45 og 46: Viser nærbilder av tverrsnittene på henholdsvis den ikke delte arkeologiske prøven fra landlig kontekst (F – 103520) og prøven fra marinarkeologisk kontekst (Løkke#1) etter avsluttet forsøk (18 dager).



Figur 47 og 48: Viser ytterligere et område av tverrsnittet på den arkeologiske prøven fra landlig arkeologisk kontekst som ikke ble delt (F – 103520), og et nærbilde av området mellom metalloverflaten og de øvrige korrosjonsproduktene på den arkeologiske prøven som ble delt (F - 1007715), etter forsøket.

Bildene over viser at det under forsøket antagelig har vært dannet et lag korrosjonsprodukter ved metalloverflaten, tydelig annerledes enn de øvrige lagene. Figur 48 viser at dette laget, på

mellom 30 og 50 μm , var svært nedbrutt. Lagene vist i de øvrige bildene, var også svært tykke. Hvis dette har vært sideritt, kan det tyde på at det før lekkasjen i reaktoren, har vært omfattende siderittvekst som har dekket størstedelen av metalloverflaten.

Påvirkningen de ulike forsøkene har hatt på korrosjonskappene av de ulike prøvene ved sammenlikning av disse før og etter forsøket

Som beskrevet vil korrosjonsproduktene på arkeologisk materiale av jern være mindre løselige og dermed mer stabile i miljøer hvor elektrolyttens pH ligger på mellom 7 og 8 (Selwyn, 2004:102). Ved oppbevaring i reduserende miljøer vil likevel treverdige korrosjonsprodukter være mer tilbøyelige for reduksjon til toverdige produkter (Selwyn, 2004:102). For å se hvilken effekt oppbevaringen i de ulike miljøene og siderittveksten generelt hadde for korrosjonskappen på det arkeologiske prøvematerialet, ble disses tverrsnitt sammenliknet før og etter forsøket.²⁴

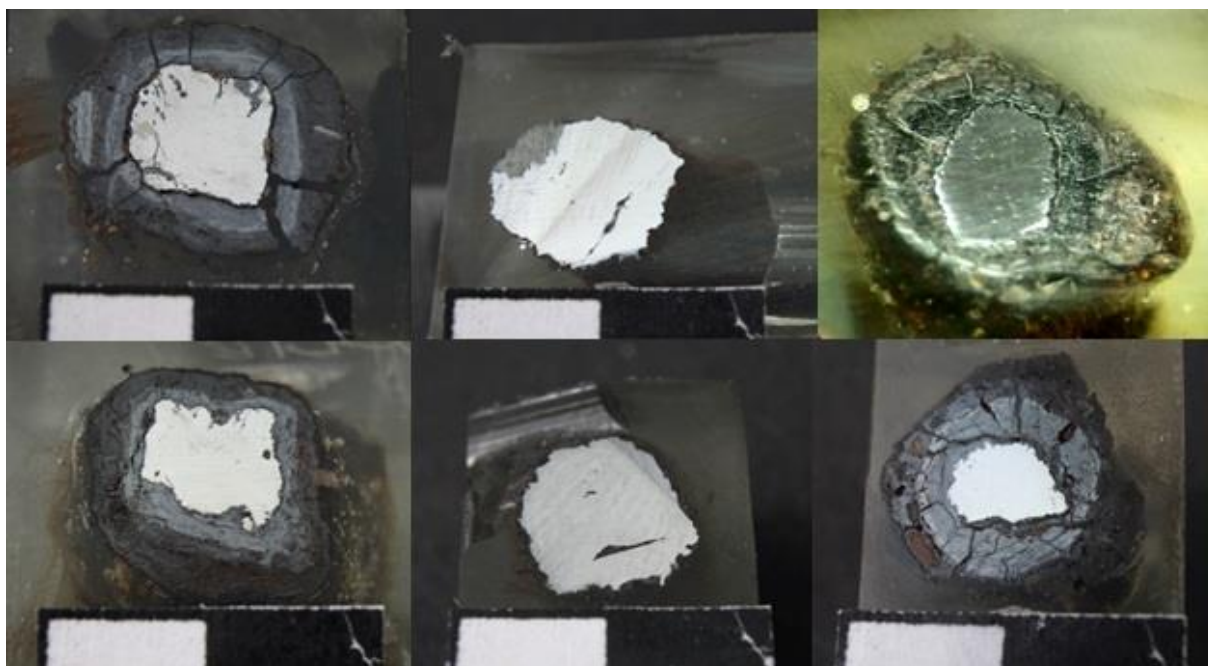


Foto 10: Viser tverrsnittene av de arkeologiske prøvene før (øverst) og etter forsøket (nederst). Til venstre ses den delte prøven fra landlig kontekst (F-1035217), i midten ses prøven fra marin kontekst (Løkke#2), og til høyre ses to ulike tverrsnitt av prøven fra landlig arkeologisk kontekst som ikke ble delt (F-1006651) (første forsøk med arkeologisk materiale, 6 dager, målestokk 2 x 0,5 cm).

²⁴ Dette kunne ikke bli gjort i det samme tverrsnittet dannet ved deling av prøvene, og vil derfor kun vise hva som generelt kan forventes. Likevel var tverrsnittene laget så nært hverandre som mulig, og det må kunne antas at stratigrafien i større grad har vært den samme over store deler av gjenstandene.

I korrosjonsstratigrafien til prøven fra landlig arkeologisk kontekst som ikke var delt, viste dette bevaring av den tidligere beskrevne korrosjonsstratigrafien med et indre og et ytre lag (foto 10). Det var også et skille mellom de to hvor det indre laget var lysere grått, og det ytre mørkt med rødoransje toner (foto 10, nederst til høyre). I tillegg kunne det skimtes et tynt, litt mørkere lag helt inne ved metalloverflaten (foto 10, øverste til høyre). Korrosjonsproduktene på det marinarkeologiske materialet viste i større grad kun endring fra oransjebrune til mørke produkter. Men den delte arkeologiske prøven viste tydelige sprekker før forsøket som ikke viste seg etter. Dette kan likevel være en tilfeldighet.

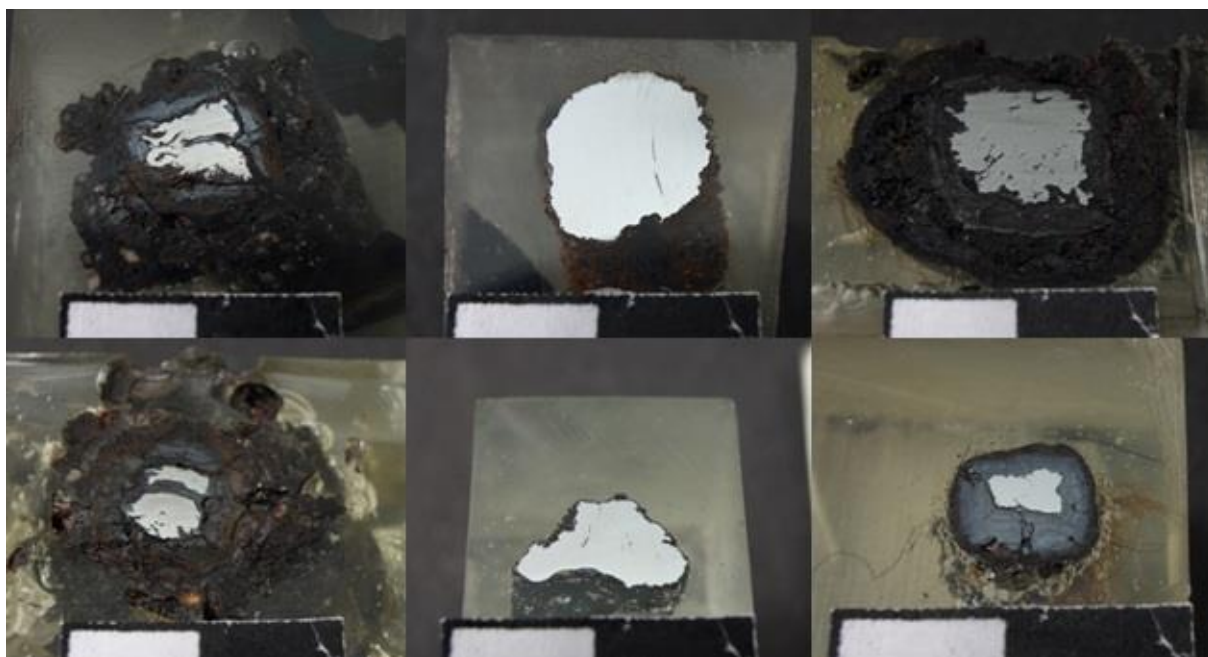


Foto 11: Viser tverrsnittene av de arkeologiske prøvene før (øverst) og etter forsøket (nederst). Til venstre ses den delte prøven fra landlig kontekst (C – 36375), i midten ses prøven fra marin kontekst (Løkke#1), og til høyre ses tverrsnittene av de to udelte arkeologiske prøvene fra landlig kontekst (øverst F – 1008503, nederst F – 1007688) (andre forsøk med arkeologisk materiale, 9 dager, målestokk 2 x 0,5 cm).

Korrosjonsproduktene på den delte prøven fra landlig arkeologisk kontekst i det andre forsøket, var tydelig preget av korrosjon etter utgravning. Grensen til original overflate kunne likevel delvis observeres, både før og etter forsøket (foto 11). Korrosjonsstratigrafien på den større (F – 1008503) av de to udelte prøvene fra landlig kontekst viste tydelig grensen til original overflate, og det var tydelig at produktene utenfor dette (antatt treverdige produkter) dannet et svært porøst lag. Den andre prøven fra landlig kontekst viste også tydelig forskjell i

dette området av korrosjonsstratigrafien. Den marinarkeologiske prøven hadde liknende resultat som i det første forsøket.

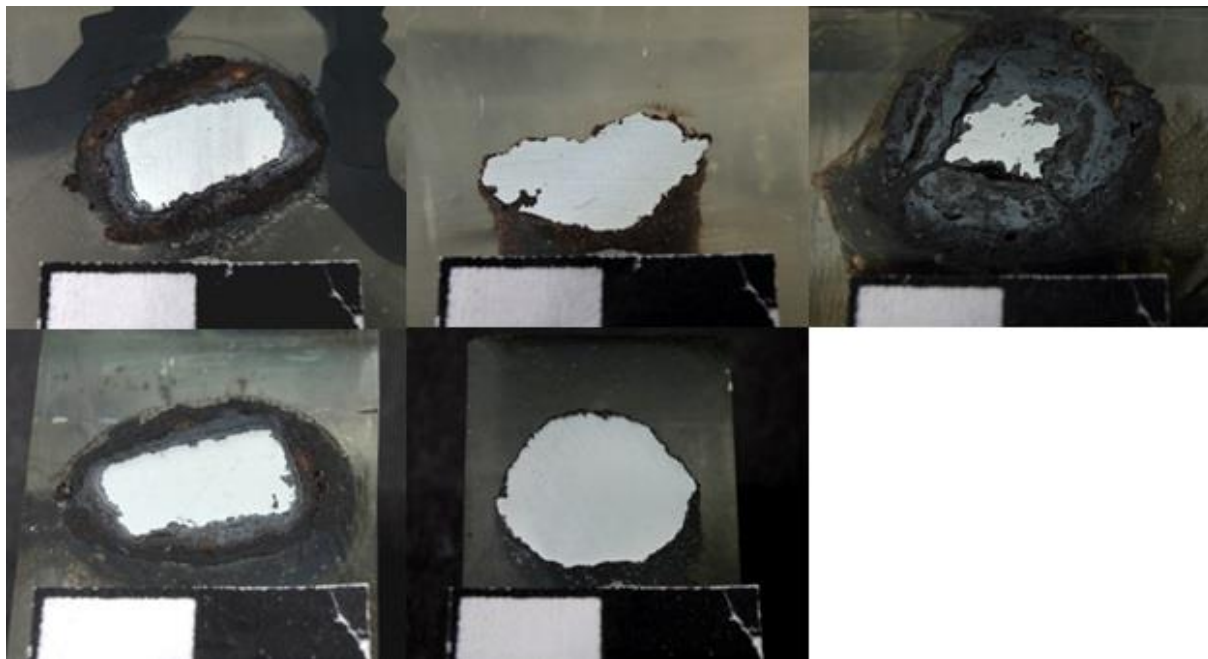


Foto 12: Viser tverrsnittene av de arkeologiske prøvene før (øverst) og etter forsøket (nederst). Til venstre ses den delte prøven fra landlig kontekst (F - 1007715), i midten ses prøven fra marin kontekst (Løkke#1), og til høyre ses tverrsnittet av den ikke delte arkeologiske prøven fra landlig kontekst (F – 103520) (tredje forsøk med arkeologisk materiale, 18 dager, målestokk 2 x 0,5 cm).

Det siste forsøket bidro med et liknende resultat som de to andre, men materialet ble under dette forsøket oppbevart i et svært aggressivt miljø etter lekkasjen. Da det er usikkert hvor lenge dette pågikk, vil det ikke være representativt å sammenlikne disse resultatene med resultatene i de øvrige forsøkene, med henblikk på å vurdere den antatte siderittvekstens påvirkning på korrosjonskappen.

Dessverre ble det ikke mulig å konkludere på annet enn generelt nivå angående siderittvekstens påvirkning på den potensielle informasjonen bevart i korrosjonskappen. Imidlertid antydte sammenlikning av de ulike korrosjonskappene før og etter de forskjellige forsøkene, at det indre korrosjonslaget var mindre berørt av siderittveksten og oppbevaringen i elektrolytten. Det kan derfor antas at informasjon om grensen til den originale overflaten kan bevares. Imidlertid viste noen av prøvene at de ytre treverdige korrosjonsproduktene ble påvirket av det reduserte miljøet. Dette gjør dermed at informasjonen om konteksten bevart i disse produktene, antagelig vil gå tapt ved lengre opphold i et miljø som er gunstig for

siderittvekst. I tillegg vil det med sannsynlighet felle ut ytterligere sideritt på den antatte grensen til original overflate, noe som kan bidra til feiltolkning. Imidlertid vil de fleste av metallene som ofte har blitt benyttet til dekor og ornamentikk, være galvanisk beskyttet av det korroderende jernet (Selwyn, 2004:28). De vil generelt også være stabile ved pH-verdien benyttet under forsøkene. Hvis et sideritt-lag har blitt dannet mellom de to, vil dette kunne hindre overføringen av elektroner, slik at en galvanisk korrosjonscelle antagelig ikke vil opprettholdes.

Det nydannede korrosjonslaget

Resultatene viser tydelig at reaktoroppsettet virket slik det var ment, og at det i reaktoren ble dannet et gunstig miljø for utfelling av sideritt og vekst av siderittkrystaller. I tillegg ble det illustrert hvordan siderittkrystallene og veksten av disse ble påvirket av endringer i miljøet. På det arkeologiske materialet viste resultatene at den antatte siderittveksten i hovedsak foregikk innerst ved og på metalloverflaten. Her vil veksthastigheten være diffusjonskontrollert, og det antas at laget som ble dannet på metalloverflaten, også var dannet av de tilleggende korrosjonsproduktene. I tillegg tyder resultatene på at det dannede laget hindret kloridioner fra elektrolytten i å nå metalloverflaten.

Konklusjon

Den gode bevaringsgraden til gjenstandene av arkeologisk jern funnet ved Nydam Mose i Danmark, er tillagt dannelsen av et sideritt-lag på gjenstandenes overflate. For å forstå bevaringspotensialet og årsaken til at sideritt-laget har hatt en positiv effekt på gjenstandsmaterialet, har det følgelig vært nødvendig å syntetisere et miljø gunstig for siderittvekst. Da formålet var å undersøke hvordan siderittveksten i seg selv påvirket korrosjonskapen, dens innhold av kloridioner og potensiell informasjon, var det mer hensiktsmessig å skape et miljø optimalisert for siderittvekst, i motsetning til å gjenskape miljøet i en gitt arkeologisk kontekst. Forsøkene ble gjennomført ved at arkeologisk prøvemateriale, både fra landlig og marin kontekst, samt jernkupper, ble oppbevart i det syntetiserte miljøet, dannet i en glassreaktor. Analysene ble gjennomført visuelt, med SEM-EDS og FT-IR.

Dannelse av et sideritt-lag på metalloverflaten, og lagets påvirkning på kloridionene

Analysene av prøvematerialets tverrsnitt antydte at siderittveksten i større grad foregikk på metalloverflaten, hvor sideritt-laget tilsynelatende ble dannet i og av korrosjonsproduktene som allerede var til stede.²⁵ Fordi nukleeringen i forkant av krystallveksten, i teorien også skulle kunne foregå heterogent i korrosjonskapen, har det trolig ved metalloverflaten blitt dannet et miljø som er mer gunstig for siderittvekst. Dette antas siden det ved korrosjonen av jern vil dannes et positivt ladet lag av Fe^{2+} -ioner ved metalloverflaten. Dette laget tiltrekker anioner fra miljøet rundt for å opprettholde ladningsbalanse, anioner som i det syntetiske miljøet i større grad har vært Cl^- og CO_3^{2-} -ioner. I tillegg vil overskuddet av elektronene fra metallet, som følge av det oksygenfrie miljøet, forbrukes ved dannelse av hydrogengass og OH^- -ioner. Dette øker pH-verdien til elektrolytten ved metalloverflaten, som igjen senker metningspunktet for sideritt. Fordi kloridionene i liten grad inngår i produkter dannet i dette miljøet, bidrar disse til å holde løsnings ionestyrke høy, og slik tilrettelegge for økt nukleering. Disse faktorene danner dermed teoretisk sett et miljø ved metalloverflaten som er mer gunstig for siderittvekst, i forhold til miljøet i den øvrige korrosjonskapen. Dette kan dermed forklare tilbøyeligheten for dannelse av et sideritt-lag som i større grad kun befinner seg på metalloverflaten, selv om både nukleering og siderittvekst også forekommer generelt i korrosjonskapen.

²⁵ Med analysemetodene tilgjengelige for denne undersøkelsen var det ikke mulig å identifisere korrosjonsproduktene direkte, men sideritt var ut ifra omstendighetene og de benyttede analysemetodene imidlertid det mest sannsynlige produktet.

På den andre siden tyder dette på at utfellingen av sideritt vil være mest optimal der korrosjon foregår. Fordi sideritt også er en dårlig elektrisk leder, vil dette hindre forbruket av elektroner i å nå systemets katode gjennom sideritt-laget. Dette vil føre til opphoping av negativ ladning i metallet slik at færre Fe^{2+} -ioner løses og korrosjonen følgelig hemmes. Hvis det ikke dannes flere Fe^{2+} -ioner, vil også hovedårsaken til at kloridionene diffunderer inn i korrosjonskappen, ikke lenger være til stede, og disse vil teoretisk sett danne likevekt med kloridkonsentrasjonen i det omkringliggende miljøet. Dette er imidlertid forbeholdt at sideritt-laget som dannes, er tett, dannet over hele metalloverflaten og har god vedheft til denne. Tidligere forsøk med jernkupper har imidlertid vist at hvis utfellingshastigheten for sideritt er høyere enn korrosjonshastigheten, vil det etter hvert likevel dannes et siderittlag som hemmer korrosjonen.

Grunnstofffordelingsanalysene av korrosjonsstratigrafien på det arkeologiske materialet viste en tendens til at det antatte siderittlaget dannet på metalloverflaten, separerte denne og klorinnholdet i korrosjonskappen. Sammen med det overstående kan dette tyde på at hvis det arkeologiske materialet oppbevares i en elektrolytt med lav kloridkonsentrasjon i et miljø som er gunstig for siderittvekst, vil de få kloridionene til stede tiltrekkes det korroderende jernets anodiske områder. Der vil kloridionene følgelig bidra til å øke siderittveksten, og når det korrosjonshemmende sideritt-laget er dannet, vil kloridionene igjen diffundere ut til likevekt med konsentrasjonen i miljøet. Hvis dette er tilfellet, kan det ha vært avgjørende for kloridkonsentrasjonen i korrosjonskappen på det utgravde materialet ved Nydam Mose, og dermed ha muliggjort observasjonen av en tilsynelatende stabil gjenstand av arkeologisk jern etter utgravning.

Siderittvekstens påvirkning på korrosjonskappens potensielle informasjonsinnhold

Ved observasjon og sammenlikning av de ulike prøvenes tverrsnitt før og etter forsøkene, viste disse en tendens til at korrosjonsproduktene på innsiden av grensen til den originale overflaten i mindre grad var berørt. Gjenstandens antatte originale form kunne da tilsynelatende bevares. Imidlertid viste prøvene at korrosjonsproduktene utenfor denne grensen ble påvirket av lengre tids oppbevaring i det reduserte miljøet. Dette innebærer dermed at størstedelen av informasjonen som potensielt kan bli bevart i denne delen av korrosjonskappen, antagelig vil gå tapt ved lengre oppbevaring i et miljø som er gunstig for siderittvekst. Dette vil likevel være på grunn av miljøet og trolig ikke siderittveksten i seg

selv, og informasjonen på innsiden av den antatte grensen til den originale overflaten vil antagelig i liten grad påvirkes.

De fleste metaller benyttet som dekor på gjenstander av arkeologisk jern, vil i disse miljøene være stabile. Hvilken betydning dannelsen av en galvanisk korrosjonscelle har i forhold til den korrosjonshemmende siderittveksten, er det ikke tatt stilling til i denne undersøkelsen. Da det ved tidligere forskning er vist at siderittlaget hemmer korrosjonen ved å hindre dissosiasjon av Fe^{2+} -ioner, og dermed bryte korrosjonen ved anoden, er det usikkert hvilken betydning en elektrisk forbindelse mellom de to metallene ville ha i et slikt system.

Er det i siderittvekst et potensiale for stabilisering av arkeologisk jern *ex situ*?

Under disse forsøkene har det ikke vært observert at det nydannede korrosjonslaget har dekket hele overflaten på det arkeologiske prøvematerialet, men dette antas kun å være begrenset av forsøkenes varighet. Imidlertid har analysene vist tendenser til at der dette har forekommet, har det nydannede korrosjonslaget separert kloridionene fra metalloverflaten. I tillegg har sideritt i seg selv vist seg å være stabilt under oppbevaring ved normal innendørs relativ fuktighet. Selv om det indre laget i korrosjonskappen tilsynelatende var nærmest uberørt av det nydannede korrosjonslaget ved metalloverflaten, ble det ytre, mer porøse laget påvirket av oppholdet i elektrolytten. Imidlertid kan de øvrige observasjonene tas til inntekt for at det i siderittvekst kan ligge et potensiale for stabilisering av arkeologisk jern, ikke bare *in situ*, men også *ex situ*.

Dette er likevel kun foreløpige resultater, og ytterligere forskning, med mer statistisk sett utfyllende undersøkelser, er nødvendig for å kunne ta stilling til et konserveringsspørsmål av slikt omfang. I tillegg må dette også undersøkes med utgangspunkt i effektiviteten av stabiliseringsmetodene som per nå er gjeldende praksis.

Forslag til videre forskning

Resultatene oppnådd gjennom denne begrensede undersøkelsen, viser enkelte tendenser med hensyn til vekst av sideritt på arkeologisk jern. Imidlertid kan denne undersøkelsen kun regnes for å være en innledende undersøkelse med foreløpige resultater. Videre vil det være nødvendig med ytterligere, dyptrekkende og statistisk sett mer valide undersøkelser på flere områder for å kunne bekrefte og utvikle en bedre forståelse for observasjonene. Ved å benytte et større antall prøver av materiale hvor korrosjonskappen på samtlige av prøvene er intakt, vil dette også kunne øke den videre forskningens representativitet.

Å øke elektrolyttens CO₂-partialtrykk og/eller senke dens kloridinnhold, ville teoretisk sett ytterligere kunne optimalisere for siderittvekst og samtidig minimere miljøets kloridioner. På den andre siden ville undersøkelser av hvordan en galvanisk korrosjonscelle ville bli påvirket i et miljø som er gunstig for siderittvekst, være av betydning, også for bevaringen av slike gjenstander *in situ*.

I tillegg ville analysemetoder som innebærer bruk av Raman-spektroskopi eller *X-Ray diffraction* (XRD) være vesentlig for blant annet direkte å kunne identifisere de ulike korrosjonsproduktene som er dannet.

Referanseliste:

AGA, 2012, *Tekniske spesifikasjoner: Industrigasser*, Produktdatablad

Alanor AS, 2014, *Kvalitetsstålull; Verktøy til restaurering og overflatebehandling*, [online], Alanor AS. Tilgjengelig fra:
<<http://www.alanor.no/Userfiles/Sites/files/%28Ny%29Kvalitetsst%C3%A5lull%20%E2%80%93%20verkt%C3%B8y%20til%20restaurering%20og%20overflatebehandling1.pdf>> [30.03.2014]

Argo, J., 1981, "On the Nature of Ferrous Corrosion Products on Marine Iron", i *Studies in Conservation*, vol. 26, nr 1, s. 42-44, The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, London

Azoulay, I., Rémazeilles, C. og Refait, Ph., 2012, "Determination of Standard Gibbs Free Energy of Formation of Chukanovite and Pourbaix Diagrams of Iron in Carbonated Media" i *Corrosion Science*, nr 58, Elsevier, s. 229-236 [online]. Tilgjengelig fra:
<http://ac.els-cdn.com/S0010938X12000674/1-s2.0-S0010938X12000674-main.pdf?_tid=9d032036-fae2-11e3-b297-00000aab0f02&acdnat=1403533875_5aea4634b5119f4a9ad8d5c4ac25e210> [23.06.2014]

Barker, B. D., Kendell, K. og O'Shea, C., 1982, "The Hydrogen Reduction Process for the Conservation of Ferrous Objects", i Clarke, R. W. og Blackshaw, S. M. (red.) *Conservation of Iron. Maritime Monographs and Reports*, s. 23-27, National Maritime Museum, London

Bertholon, R., 2004, "The Location of the Original Surface, a Review of the Conservation Literature", i MacLeod, I. R., Theile, J. M. og Degriigny, C. (red.), *Metal 2001: Proceedings of the International Conference on Metals Conservation*, Western Australian Museum, Perth, Australia, s. 167-179

Chokshi, K., Sun, W. og Nesic, S., 2005, "Iron Carbonate Scale Growth and the Effect of Inhibition in CO₂ Corrosion of Mild Steel", i *NACE International Corrosion Conference & Expo 2005*, innlegg #05285, Ohio University, US, s. 1–23, [online]. Tilgjengelig fra:

<<http://www.corrosioncenter.ohiou.edu/documents/publications/8135.pdf> >
[06.12.2013]

Corfield, M. C., 1985, "Tinning of Iron", i Miles, G. og Pollard, S. (red.), *Lead and Tin Studies in Conservation and Technology*, Occasional Papers Number 3, United Kingdom Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, London, UK, s. 40-43

Cronyn, J. M., 1990, *The Elements of Archaeological Conservation*, Routledge, London, UK

Derrick, M. R., Stulik, D. og Landry, J. M., 1999, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science: Scientific Tools for Conservation*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, US

Drissi, S.H., Refait, Ph., Abdelmoula, M. og Génin, J. M. R., 1995, "The Preparation and Thermodynamic Properties of Fe(II)-Fe(III) Hydroxide-carbonate (Green Rust 1); Pourbaix Diagram of Iron in Carbonate-containing Aqueous Media" i *Corrosion Science*, vol. 37, nr 12, Elsevier Science Ltd., UK, s. 2025-2041, [online].

Tilgjengelig fra: <http://ac.els-cdn.com/0010938X95000963/1-s2.0-0010938X95000963-main.pdf?_tid=da1788b8-fb1e-11e3-a40e-00000aab0f26&acdnat=1403559747_194eb5182d754f489b33e1291326464f >
[23.06.2014]

Edwards, G., 1989, "Guidelines for Dealing with Material from Sites Where Organic Remains Have Been Preserved by Metal Corrosion Products" i Janaway, R. og Scott, B. (red.), *Evidence Preserved in Corrosion Products: New Fields in Artifact Studies*, Occasional Papers Number 8, United Kingdom Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, London, UK, s. 3-7

English Heritage, 2008, *Investigative Conservation: Guidelines on How the Detailed Examination of Artefacts from Archaeological Sites Can Shed Light on Their Manufacture and Use*, Jones, D. M. (red.), English Heritage Publishing, UK, [online]. Tilgjengelig fra: <<http://www.english-heritage.org.uk/content/publications/publicationsNew/guidelines-standards/investigative-conservation/investigativeconservationpdf.pdf> > [17.04.2014]

- Fang, H., Nesic, S., Brown, B., 2006, "General CO₂ Corrosion in High Salinity Brines", i *NACE International Corrosion Conference & Expo 2006*, innlegg #372, Houston, US, 1–15, [online]. Tilgjengelig fra:
<<http://www.corrosioncenter.ohiou.edu/documents/publications/8165.pdf> >
[06.12.2013]
- Fang, H., Brown, B. og Nešić, S., 2010, "High Salt Concentration Effects on CO₂ Corrosion and H₂S Corrosion", i *NACE International Corrosion Conference & Expo 2010*, innlegg # 10276, San Antonio, Texas, US, s. 1–29, [online]. Tilgjengelig fra:
<<http://www.corrosioncenter.ohiou.edu/documents/publications/8195.pdf> >
[06.12.2013]
- Fell, V., 2004, "Cremated: Analysis of the Metalwork from an Iron Age Grave", i *Proceedings of Metal 2004*, National Museum of Australia Canberra ACT, s. 514–519, [online]. Tilgjengelig fra:
<http://www.nma.gov.au/__data/assets/pdf_file/0006/346029/NMA_metals_poster_metalwork.pdf> [15.04.2014]
- Fell, V. og Williams, J., 2007, "Fiskerton, Lincolnshire, Analysis of the Modern Iron Analogue Samples Buried for 30 Months" i *Research Department Report Series, nr 13/2007*, English Heritage, UK, [online]. Tilgjengelig fra: <http://services.english-heritage.org.uk/ResearchReportsPdfs/013_2007WEB.pdf > [06.12.2013]
- Garverick, L., 1994, *Corrosion in the Petrochemical Industry*, ASM International, US
- Gerwin, W. og Baumhauer, R., 2000, "Effect of Soil Parameters on the Corrosion of Archaeological Metal Finds" i *Geoderma 96*, Elsevier, s. 63–80, [online].
Tilgjengelig fra: <http://ac.els-cdn.com/S0016706100000045/1-s2.0-S0016706100000045-main.pdf?_tid=944fddda-fac4-11e3-b90b-00000aabb0f26&acdnat=1403520976_e3bd5b7a24e2e85fc9321d3aacdc7d42>
[23.06.2014]
- Gettens, R. J., 1961, "Mineral Alteration Products on Ancient Metal Objects" i Thomson, G. (red.), *Recent Advances in Conservation, Contributions to the IIC Rome Conference, 1961*, Butterworths, London, UK, s. 89–92

Gilberg, M. R. og Seeley, N. J., 1981, "The Identity of Compounds Containing Chloride Ions in Marine Iron Corrosion Products: A Critical Review", i *Studies in Conservation*, vol. 26, nr. 2, The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, London, s. 50-56

Gregory, D. og Matthiesen, H., 2012, "Nydam Mose:*In Situ* Preservation at Work", i *Conservation and Management of Archaeological Sites*, vol. 14, nos 1-4, Maney Publishing © W.S Maney & Son Ltd., s. 479-486, [online]. Tilgjengelig fra: <<http://www.maneyonline.com/doi/pdfplus/10.1179/1350503312Z.00000000041>> [23.06.2014]

Han, J., Young, D. og Nešić, S., 2009, "Characterization of the Passive Film on Mild Steel in CO₂ Environments", *17th International Corrosion Congress*, innlegg # 2511, Las Vegas, NV, NACE International, Houston, Texas, US, s. 1-13 [online]. Tilgjengelig fra: <<http://www.corrosioncenter.ohiou.edu/documents/publications/8210.pdf>> [21.01.2014]

Heuer, J. K. og Stubbins, J. F., 1999, "An XPS Characterization of FeCO₃ Films from CO₂ Corrosion" i *Corrosion Science*, nr. 41, Elsevier Science Ltd., s. 1231-1243 [online]. Tilgjengelig fra: <http://ac.els-cdn.com/S0010938X98001802/1-s2.0-S0010938X98001802-main.pdf?_tid=e6249dcc-fb18-11e3-9d3c-00000aab0f01&acdnat=1403557191_cc1cbe370e0da401feb6863a04fc8b21> [23.06.2014]

Jeol Ltd., *Instructions: Fine Coat Ion Sputter JFC-1100*, Jeol Ltd, Tokyo, Japan

Jiang, X. og Nešić, S., 2009, "Electrochemical Investigation of the Role of Cl⁻ on Localized CO₂ Corrosion of Mild Steel", in conference publications of the *17th International Corrosion Congress*, paper #2414, Ohio, US, s. 1-21, [online]. Available at: <<http://www.corrosioncenter.ohiou.edu/documents/publications/8209.pdf>> [27.02.2014]

Jiang, X. og Nešić, S., 2009b, "The Effect of Electrode Size on Electrochemical Noise Measurements and the Role of Chloride on Localized CO₂ Corrosion of Mild Steel" i *NACE International Corrosion Conference & Expo 2009*, innlegg # 09575, Atlanta, GA, NACE International, Houston, Texas, US, s. 1-17 [online]. Tilgjengelig fra:

<<http://www.corrosioncenter.ohiou.edu/documents/publications/8202.pdf> >
[25.01.2014]

Jiang, X., Nešić, S., Kinsella, B., Brown, B. og Young, D., 2013, "Electrochemical Investigation of the Role of Cl⁻ on Localized Carbon Dioxide Corrosion Behavior of Mild Steel" *Corrosion*, vol. 69, nr 1, NACE International, s. 15-24[online].

Tilgjengelig fra:

<http://www.corrosioncenter.ohiou.edu/documents/Journals2013/Electrochemical%20Investigation%20of%20the%20Role%20of_XJiang.pdf> [23.05.2014]

Keepax, C. A., 1989, "Corrosion 'Preserved Wood': Advances Since 1975", i Janaway, R. og Scott, B. (red.), *Evidence Preserved in Corrosion Products: New Fields in Artifact Studies*, Occasional Papers Number 8, United Kingdom Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, London, UK, s. 15-20

Knight, B., 1982, "Why Do Some Iron Objects Break Up in Store", i Clarke, R. W. og Blackshaw, S. M. (red.), *Conservation of Iron. Maritime Monographs and Reports*, National Maritime Museum, London, s. 50-55

Knight, B., 1990, "A Review of the Corrosion of Iron from Terrestrial Sites and the Problem of Post-Excavation Corrosion" i *The Conservator*, nr 14, s. 38-43.

Lang, J. og Middleton, A., 2005, *Radiography of Cultural Material*, 2. utgave, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, UK

Li, W., Brown, B., Young, D. og Nešić, S., 2013, "Investigation of Pseudo-Passivation of Mild Steel in CO₂ Corrosion" i *NACE International Corrosion Conference & Expo 2013*, innlegg # 2149, NACE International, Houston, Texas, US, s. 1-14 [online].

Tilgjengelig fra:

<http://www.corrosioncenter.ohiou.edu/documents/NACE2013/NACE2013_Paper%202149_Li.pdf > [26.01.2014]

Matthiesen, H., Hilbert L. R. og Gregory, D. J., 2003, "Siderite as a Corrosion Product on Archaeological Iron from a Waterlogged Environment" i *Studies in Conservation*, vol. 48, nr 3, Maney Publishing, s. 183-194

Matthiesen, H., Salomonsen, E. og Sørensen, B., 2004, "The Use of Radiography and GIS to Assess the Deterioration of Archaeological Iron Objects From a Water Logged

Environment" i *Journal of Archaeological Science*, nr 31, Elsevier, s. 1451-1461 [online]. Tilgjengelig fra: <http://ac.els-cdn.com/S0305440304000482/1-s2.0-S0305440304000482-main.pdf?_tid=c3978e0c-fab1-11e3-ac49-00000aacb35f&acdnat=1403512895_3df58d5801599182a65e1996ed080129> [23.06.2014]

Molaug, S. og Scheen, R., 1983, *Fregatten "Lossen": Et kulturhistorisk skattkammer*, skrift nr. 43, Norsk Sjøfartsmuseum, Oslo [online]. Tilgjengelig fra: <<http://www.nb.no/nbsok/nb/e0f9516c6c11ffd62a0bcce81c2e0ab6.nbdigital;jsessionid=1BFD2527F3DA6AC5BD08AD49639EF2D3.nbdigital3?lang=no#5>> [14.05.2014]

Musić, S., Nowik, I., Ristić, M., Orehovec, Z. og Popović, S., 2004, "The Effect of Bicarbonate/Carbonate Ions on the Formation of Iron Rust" i *Croatica Chemica Acta*, nr 7, CCACAA, s. 141-151, [online]. Tilgjengelig fra: <<http://www.google.no/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CBsQFjAA&url=http%3A%2F%2Fhrca.hr%2Ffile%2F151140&ei=DtCIU--BAYSK0AWn7oGIBw&usg=AFQjCNFg75UCA-sG6UaEEUoNdkU048GnBw&bvm=bv.69411363,d.bGQ>> [21.06.2014]

Neff, D., Reguer, S., Bellot_Gurlet, L., Dillmann, Ph. og Bertholon, 2004, "Structural Characterisation of Corrosion Products on Archaeological Iron: An Integrated Analytical Approach to Establish Corrosion Forms", i *Journal of Raman Spectroscopy*, Wiley InterScience, vol. 35, nr. 8-9, s. 739-745, [online]. Tilgjengelig fra: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jrs.1130/pdf>> [15.04.2014]

Nešić, S og Lee, K.-L. J., 2003, "A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films – Part 3: Film Growth Model", i *Corrosion*, vol. 59, nr 7, s. 616-628, NACE International, US, [online]. Tilgjengelig fra: <<http://www.corrosioncenter.ohiou.edu/documents/publications/8254.pdf>> [10.12.2013]

Nešić, S., Nordsveen, M., Nyborg, R. og Stangeland, A., 2003, "A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films – Part 2: A Numerical Experiment", i *Corrosion*, vol. 59, nr 6, s. 489-497,

- NACE International, US, [online]. Tilgjengelig fra:
 <<http://www.corrosioncenter.ohiou.edu/documents/publications/8228.pdf> >
 [10.12.2013]
- Nickel, E. og Nichols, M. C., 1991, *Mineral Reference Manual*, Chapman & Hall, New York, US
- Nordsveen, M., Nešić, S., Nyborg, R. og Stangeland, A., 2003, "A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films – Part 1: Theory and Verification" i *Corrosion*, vol. 59, nr 5, s. 443-456, NACE International, US, [online]. Tilgjengelig fra:
 <<http://www.corrosioncenter.ohiou.edu/documents/publications/8227.pdf> >
 [10.12.2013]
- North, N. A. og Pearson, C., 1975, "Investigation into Methods for Conserving Iron Relics Recovered from the Sea", i *Conservation in Archaeology and the Applied Arts*, s. 173-182, International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, London
- North, N. A., 1976, "Formation of Coral Concretions on Marine Iron" i *The International Journal of Nautical Archaeology and Underwater Exploration*, vol. 5 nr 3, Wiley Online Library, s. 253-258, [online]. Tilgjengelig fra:
 <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1095-9270.1976.tb00969.x/pdf> >
 [23.06.2014]
- North, N. A. og MacLeod, I. D. 1987, "Corrosion of Metals" i Collin, P. (red.) *Conservation of Marine Archaeological Objects*, Butterworths, London, UK, s. 68-98
- Rajappa, S., Zhang, R. og Gopal, M., 1998, "Modeling the Diffusion Effects Through the Iron Carbonate Layer in the Carbon Dioxide Corrosion of Carbon Steel" i *NACE International Corrosion Conference & Expo 1998*, innlegg # 26, San Diego, CA, US, 1–29, [online]. Tilgjengelig fra:
 <<http://www.corrosioncenter.ohiou.edu/documents/publications/8073.pdf> >
 [23.01.2014]
- Refait, P. og Génin, J.-M. R., 1997, "The Mechanisms of Oxidation of Ferrous Hydroxychloride β -Fe₂(OH)₃Cl in Aqueous Solution: the Formation of Akaganeite

vs Goethite" i *Corrosion Science*, vol. 39, nr. 3, Elsevier Science Ltd, UK, s. 539-553, [online]. Tilgjengelig fra: <http://ac.els-cdn.com/S0010938X97861021/1-s2.0-S0010938X97861021-main.pdf?_tid=45f52852-fb3c-11e3-93b0-00000aab0f01&acdnat=1403572384_cd241c029807eb31524fafc273ad632c> [24.06.2014]

Rémazeilles, C. og Refait, Ph., 2007, "On the Formation of β -FeOOH (Akaganéite) in Chloride-containing environments" i *Corrosion Science*, vol. 49, Elsevier Ltd, s. 844-857, Elsevier via Science Direct, [online]. Tilgjengelig fra: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X06001909>> [04.07.2013]

Rémazeilles, C. og Refait, Ph., 2009, "Fe(II) Hydroxycarbonate $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (Chukanovite) as Iron Corrosion Product: Synthesis and Study by Fourier Transform Infrared Spectroscopy" i *Polyhedron*, nr 28, Elsevier, s. 749-756 [online]. Tilgjengelig fra: <http://ac.els-cdn.com/S0277538708007201/1-s2.0-S0277538708007201-main.pdf?_tid=00d251ea-fac0-11e3-a721-00000aab0f01&acdnat=1403519010_339f6bae5ae0e3b8bde7e699ea202c61> [23.06.2014]

Saheb, M., Neff, D., Dillmann, Ph., Matthiesen, H. og Foy, E., 2008, "Long-term Corrosion Behaviour of Low-carbon Steel in Anoxic Environment: Characterisation of Archaeological Artefacts" i *Journal of Nuclear Materials*, Elsevier, s. 118-123, [online]. Tilgjengelig fra: <http://ac.els-cdn.com/S0022311508003346/1-s2.0-S0022311508003346-main.pdf?_tid=10d620da-f976-11e3-bdd5-00000aacb362&acdnat=1403377303_94394b19c0b76e839cc4ca20ae7e732e> [21.06.2014]

Saheb, M., Neff, D., Dillmann, P., Matthiesen, H., Foy, E. og Bellot-Gurlet, 2009, "Multisecular Corrosion Behaviour of Low Carbon Steel in Anoxic Soils: Characterisation of Corrosion Systems on Archaeological Artefacts" i *Materials and Corrosion*, 60, nr 2, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim s. 99-105, [online]. Tilgjengelig fra: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/maco.200805017/pdf>> [21.06.2014]

- Saheb, M., Neff, D., Bellot-Gurlet, L. og Dillman, P, 2011, "Raman Study of a Deuterated Iron Hydroxycarbonate to Assess Long-term Corrosion Mechanisms in Anoxic Soils", i *Journal of Raman Spectroscopy*, Wiley Online Library, John Wiley & Sons, Ltd, s. 1100-1108, [online]. Tilgjengelig fra:
<<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jrs.2828/pdf>> [23.06.2014]
- Savoye, S., Legrand, L., Sagon, G., Lecomte, S., Chausse, A., Messina, R. og Toulhoat, P., 2001, "Experimental Investigations on Iron Corrosion Products Formed in Bicarbonate/Carbonate-Containing Solutions at 90 °C" i *Corrosion Science*, nr 43, Elsevier, s. 2049-2064, [online]. Tilgjengelig fra: <http://ac.elsa-cdn.com/S0010938X01000129/1-s2.0-S0010938X01000129-main.pdf?_tid=7eb3a596-fb7e-11e3-9e95-00000aacb362&acdnat=1403600826_f10294255d3d509130197aeaa5ceb34d> [24.06.2014]
- Scott, B., 1989, "The Retrieval of Technological Information from Corrosion Products on Early Wrought Iron Artefacts" i Janaway, R. og Scott, B. (red.), *Evidence Preserved in Corrosion Products: New Fields in Artifact Studies*, Occasional Papers Number 8, United Kingdom Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, London, UK, s. 8-14
- Scott, D. A. og Eggert, G., 2009, *Iron and Steel in Art, Corrosion, Colorants, Conservation*, Archetype Publications Ltd, London
- Scott, D. A., 1991, *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*, The Getty Conservation Institute/Archetype Books, Los Angeles, US, [online].
Tilgjengelig fra:
<<http://d2aohiyo3d3idm.cloudfront.net/publications/virtuallibrary/0892361956.pdf>> [19.04.2014]
- Selwyn, L. S., Sirois, P. J. og Argyropoulos, V., 1999, "The Corrosion of Excavated Archaeological Iron with Details on Weeping and Akaganéite", i *Studies in Conservation*, vol. 44, The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, London, s. 217-232
- Selwyn, L., 2004, *Metals and Corrosion, A Handbook for the Conservation Professional*, Canadian Conservation Institute, Ottawa, Canada

- Selwyn, L., 2004b, "Overview of Archaeological Iron: the Corrosion Problem, Key Factors Affecting Treatment, and Gaps in Current Knowledge", i Ashton, J. og Hallam, D. (red.) *Metal 04: Proceedings of the International Conference on Metals Conservation: Canberra, Australia, 4-8 October 2004*, National Museum of Australia, s. 294-306, [online]. Tilgjengelig fra:
http://www.nma.gov.au/_data/assets/pdf_file/0008/346058/NMA_metals_s3_p06_overview_archaeological_iron.pdf [15.07.2013]
- Sigma-Aldrich®, 2014, *Product Specification*, Sigma-Aldrich, US, [online]. Tilgjengelig fra:
http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/COFAInfo/SigmaSAPQM/SPEC/35/356808/356808-BULK_ALDRICH.pdf [18.05.2014]
- Skre, D., 2007, "Introduction" i Skre, D. (red.), *Kaupang in Skiringssal: Kaupang Excavation Project Publication Series: Norske Oldfunn XXII*, vol. 1, Aarhus University Press, DK
- Sontheimer, H., Kölle, W. og Snoeyink, V. L., 1981, "The siderite model of the formation of corrosion-resistant scales" i *Journal (American Water Works Association*, vol. 73, nr 11, US, J-Stor, s. 572-579, [online]. Tilgjengelig fra:
<http://www.jstor.org/stable/10.2307/41270608?Search=yes&resultItemClick=true&searchText=The&searchText=siderite&searchText=model&searchText=of&searchText=the&searchText=formation&searchText=of&searchText=corrosion-resistant&searchText=scales&searchUri=%2Faction%2FdoBasicSearch%3FQuery%3DThe%2Bsiderite%2Bmodel%2Bof%2Bthe%2Bformation%2Bof%2Bcorrosion-resistant%2Bscales%26amp%3Bprq%3Dhttp%253A%252F%252Fwww.environmental-expert.com%252Farticles%252Fthe-siderite-model-of-the-formation-of-corrosion-resistant-scales-65307%26amp%3Bhp%3D25%26amp%3Bacc%3Don%26amp%3Bwc%3Don%26amp%3Bfc%3Doff%26amp%3Bso%3Drel%26amp%3Bracc%3Doff> [23.06.2014]
- Struers, 2014, produktblad <http://ipaper.ipapercms.dk/StruersAS/ColdMountingEnglish/>
09.03.2014
- Stuart, B., 2007, *Analytical Techniques in Materials Conservation*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England

- Suhor, M. F., Mohamed, M. F., Muhammad, N., Singer, M. og Nesic S., 2012, "Corrosion of Mild Steel in High CO₂ Environment: Effect of the FeCO₃ Layer", i *NACE International Corrosion Conference & Expo 2012*, innlegg # C2012-0001434, Salt Lake City, Utah, US, s. 1–10, [online]. Tilgjengelig fra: <<http://www.corrosioncenter.ohiou.edu/documents/NACE2012/C2012-0001434.pdf>> [06.12.2013]
- Sun, W. og Nesic, S. 2006, "Basics Revisited: Kinetics of Iron Carbonate Scale Precipitation in CO₂ Corrosion", i *NACE International Corrosion Conference & Expo 2006*, innlegg # 06365, US, [online]. Tilgjengelig fra: <<http://www.corrosioncenter.ohiou.edu/documents/publications/8142.pdf>> [06.12.2013]
- Stylegar, F.-A., 2007, "The Kaupang Cemeteries Revisited" i Skre, D. (red.), *Kaupang in Skiringssal: Kaupang Excavation Project Publication Series: Norske Oldfunn XXII*, vol. 1, Aarhus University Press, DK
- Sørensen, R., Henningsmoen, K. E., Høeg, H. I., Stabell, B. og Bukholm, K. M., 2007, "Geology, Soils, Vegetation and Sea-levels in the Kaupang Area" i Skre, D. (red.), *Kaupang in Skiringssal: Kaupang Excavation Project Publication Series: Norske Oldfunn XXII*, vol. 1, Aarhus University Press, DK
- Tanupabrungsun, T., Young, D., Brown, B og Nesic, S., 2012, "Construction and Verification of Pourbaix Diagrams for CO₂ Corrosion of Mild Steel Valid up to 250 °C", i *NACE International Corrosion Conference & Expo 2012*, innlegg # C2012-0001418, Salt Lake City, Utah, US, s. 4–16, [online]. Tilgjengelig fra: <<http://www.corrosioncenter.ohiou.edu/documents/NACE2012/C2012-0001418.pdf>> [06.12.2013]
- Tanupabrungsun, T., Brown, B. og Nešić, S., 2013, "Effects of pH on CO₂ Corrosion of Mild Steel at Elevated Temperatures", i *NACE International Corrosion Conference & Expo 2013*, innlegg #2348, US, [online]. Tilgjengelig fra: <http://www.corrosioncenter.ohiou.edu/documents/NACE2013/NACE2013-Paper%202348_Tanupabrungsun.pdf> [06.12.2013]

- Turgoose, S., 1982, "The nature of surviving iron objects" i Clarke, R. W. og Blackshaw, S. M. (red.), *Conservation of Iron*, i *Maritime Monographs and Reports*, nr 53, The Trustees of the National Maritime Museum, London, s. 1-7
- Turgoose, S., 1985, "The Corrosion of Archaeological Iron during Burial and Treatment" i *Studies in Conservation*, vol. 30, nr 1, The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, London, s. 13-18
- Turgoose, S., 1989, "Corrosion and Structure: Modelling the Preservation Mechanisms" i Janaway, R. og Scott, B. (red.), *Evidence Preserved in Corrosion Products: New Fields in Artifact Studies*, Occasional Papers Number 8, United Kingdom Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, London, UK, s. 30-32
- Turner-Walker, G., 2008, *A Practical Guide to the Care and Conservation of Metals*, Xi Wang Art and Design Agency, Taipei, Taiwan
- Tylecote, R. F. og Black, J. W., 1980, "The Effect of Hydrogen Reduction on the Properties of Ferrous Materials" i *Studies in Conservation*, vol. 25, nr 2, ICC for The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, s. 87-96
- Walker, R., 1982, "The Role of Corrosion Inhibitors in the Conservation of Iron", i Clarke, R.W. og Blackshaw, S. M. (red.) *Conservation of Iron, Maritime Monographs and Reports*, National Maritime Museum, Greenwich, London
- Wang, Q., 2007, "An Investigation of Deterioration of Archaeological Iron", i *Studies in Conservation*, vol. 52, nr. 2, Maney Publishing for The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, s. 125-134, [online]. Tilgjengelig fra: <<http://www.jstor.org/stable/20619492>> [15.04.2014]
- Yang, Y., Brown, B., Nesic, S., Gennaro, M. E. og Molinas, B., 2010, "Mechanical Strength and Removal of a Protective Iron Carbonate Layer Formed on Mild Steel in CO₂ Corrosion", i *NACE International Corrosion Conference & Expo 2010*, innlegg # 10383, San Antonio, Texas, US, s. 1–19, [online]. Tilgjengelig fra: <<http://www.corrosioncenter.ohiou.edu/documents/publications/8199.pdf>> [06.12.2013]
- Zumdahl, S. S., 1998, *Chemical Principles*, Third edition, Houghton Mifflin Company, Boston N.Y., U.S.

Personlig kommunikasjon:

- Personlig kommunikasjon, e-post, Ellsäter, K, 22.01.2014
- Personlig kommunikasjon, e-post, Hjulstad, G., 07.01.2014

Internettsider:

- Neidal, B., Hansen, K., Thomsen, A. og Kirkelund, M., 2002, Upublisert forskningsrapport, [online]. Tilgjengelig fra:
<http://gb0674.web03.talkactive.net/projekt/26010.html#_Toc535968271>
[01.06.2014]
- *Corrosion as an Electrochemical Process*, 2001, [online]. Tilgjengelig fra:
<<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/chemical/corrosion.html>> [04.06.2014]

Vedlegg 1: Test av SpeciFix-20's egnethet som diffusjonsbarriere

Undersøkelsen forutsatte at prøvematerialet ville bli delt, slik at det skulle være mulig å sammenlikne dettes tverrsnitt før og etter behandling. Det ble følgelig nødvendig å hindre at reaktantene/forbindelsene som bidro i de kjemiske reaksjonene ville diffundere gjennom det dannede tverrsnittet. Slik at disse under forsøkene i større grad ville diffundere gjennom korrosjonskappen, i samsvar med hvordan de ville ha diffundert i tilfellet av at gjenstandene ikke var bli delt.

Til dette formålet ble avgjort at et epoksy-system ville være det mer praktisk anvendelige. Og etter vurdering av tilgjengelige epoksy-systemer, deres egenskaper og aktualitet for forsøkene som skulle utføres, ble det sent en forespørsel til Struers (leverandør av laboratorieutstyr). I denne forespørselen ble det forhørt om egenskapene til det (i dette tilfellet) mest aktuelle epoksy-systemet, SpeciFix-20, i forhold til de påkjenningene det ville bli utsatt for under prosjektets forsøk (Struers, 2014:5). Da det ble gitt positiv tilbakemelding fra Struers' laboratorier om epoksy-systemets egnethet i de planlagte forsøkene, ble det avgjort å videre teste dette på prøvemateriale i et korrosivt miljø (Pers.kom., Ellsäter, 2014). Testingen ble utført ved å lage en diffusjonsbarriere på to tverrsnitt av en korrodert spiker. Og ved å ha de to korresponderende tverrsnittene uten epoksy i det samme miljøet, slik at disse ville fungere som referansemateriale. I tillegg ble det hatt epoksy på to rene jernkupper. Det ble benyttet to av hver for å øke resultatenes representativitet, slik at grunnlaget for eller imot å benytte SpeciFix-20 som diffusjonsbarriere under de påfølgende forsøkene ville styrkes.

Test-materialet ble dermed hatt i et begerglass med 250 ml destillert vann hvor NaCl-konsentrasjonen var på 10 % (v/v)²⁶, da høy kloridkonsentrasjon akselererer korrosjonen av jern. Dette begerglasset ble dekket med aluminiumsfolie, bundet fast med hyssing for slik å minimere vannfordampningen og dermed skape et tettere, dog ikke lukket, system. Videre ble begerglasset med prøvene plassert i en ovn og oppbevart ved 80 °C i 30 dager²⁷. Selv om forsøkene ikke ville vare i 30 dager, ville dette gi den øvre grensen for epoksy-systemets egnethet under denne type forsøk. Test-materialet ble med jevne mellomrom tatt ut av ovnen for observasjon og dokumentasjon av epoksy-systemet ble påvirket av det korrosive miljøet.

²⁶ Vekt per volum.

²⁷ Den økte temperaturen ville øke reaksjonenes hastighet og var i tillegg temperaturen de senere forsøkene skulle gjennomføres ved.

Resultatet av testingen

Etter at de ulike test-materialene hadde vært utsatt for det korrosive miljøet i 30 dager, ble testen avsluttet. For at sluttresultatene skulle være sammenliknbare, ble disse dokumentert på lik måte som det var gjort underveis, men etter testens slutt ble epoksyen i tillegg fjernet fra underlaget den var påført. Dette gjorde det dermed mulig å bedre evaluere epoksyens egnethet som diffusjonsbarriere.

I tverrsnittene av spikerdelene som var påført epoksy, var resultatene det samme. Og det var åpenbart at epoksyen på et tidspunkt hadde sluttet å hindre korrosjon av overflaten, da begge tverrsnittene var dekket av mørk grå/sort korrosjon (foto 35–36). Jernkupongene ga imidlertid ikke et resultat som samsvarte med dette. Metallet under epoksydekket på kupong#1 hadde kun i svært liten grad blitt påvirket av korrosjon. Men det var likevel mulig å se en tynn linje ytterst langs kanten av epoksyen (foto 31–32). Linjen var svært smal og med unntak av to mindre områder i kanten av denne, hadde kupong#1 under epoksydekket ikke ytterligere blitt påvirket av oppbevaringen i miljøet. Det samme resultatet kunne observeres på kupong#2, men var på korrosjonen av større omfang (foto 33). Her kunne den samme smale linjen ses rundt kanten av epoksyen, men korrosjon hadde forkommet på litt over halve området av jernkupongen som til å begynne med var dekket av epoksy.

Test-materialet ble tatt ut av det korrosive miljøet og dokumentert da det hadde gått 7, 16, 21 og 28 dager, før testen ble avsluttet etter 30 dager. Dette gjorde det mulig å følge utviklingen som ledet til det over nevnte resultatet. På fotografiene som viser hvordan epoksyen på jernkupongene ble påvirket av miljøet etter en gitt tid, var det først i perioden mellom 16 og 21 dager at det ikke lenger var mulig å observere rent metall gjennom epoksydekket på spikermaterialet (foto 19–24). Men områdene av kupong#1 som ved testens slutt viste seg å være korrodert, hadde i denne perioden ikke enda blitt påvirket (foto 31). På kupong#2 var det mulig å observere at epoksyen som lå over det korroderte området av kupongen ved testens slutt, i denne perioden hadde fått en mørkere oransje tone (foto 18). Likevel var også området på motsatt side av epoksyen på kupong#2 tilsynelatende likt påvirket. Da også dette området hadde fått den samme mørke oransje tonen. Dette området viste seg imidlertid ved testens slutt ikke å være korrodert (foto 33).

På fotografiene som viser undersiden av epoksyen som var påført kupongene, var det mulig å observere flere faser av hvordan epoksyen hadde blitt påvirket av korrosjonen. På både kupong#1 og kupong#2 viser foto 32 og 34 at epoksyen hadde virket til sin hensikt som

diffusjonsbarriere. Det var ingen reaktanter som hadde beveget seg gjennom epoksydekket. Korrosjonen hadde med større sannsynlighet startet i overgangen mellom epoksy og metall, i kanten av epoksyen hvor denne var tynnest. Ved korrosjon av jern i et miljø, slik som det skapt under denne testen, vil pH-verdien i metalllets umiddelbare nærhet senkes på grunn av hydrolyse av løste Fe^{2+} ioner (North, 1987:77-78; Selwyn, 2004:105). Det er mulig at den lave pH-verdien som dermed dannes der, kan ha forårsaket oppløsning av epoksyen og dannelse av den smale linjen observert rundt kanten av epoksyen fra begge kupongene. Og at det i mellomrommet som etter hvert ble dannet mellom epoksy og metalloverflate følgelig ville opprettholdes en løsning med lav pH-verdi²⁸. Dette ville kunne fortsette å løse opp epoksyen, danne et større område under epoksyen som vil fylles med løsningen med lav pH og slik katalysere utviklingen

At det hadde foregått en kjemisk oppløsning av epoksyen underbygges av at dennes overflate, i de berørte områdene, hadde noe lavere og ujevn topografi, var diffus og tåkete, ulikt områdene fortsatt i kontakt med metalloverflaten (foto 32 og 34). Disse hadde fortsatt en jevn overflate og epoksyen var klar. Men i tillegg var også grensen som skilte det berørte og ikke berørte området av epoksyen, bølgete og ujevn. Denne grensen ville vært rettere hvis mekaniske krefter alene hadde løftet epoksyen fra overflaten. På figur 31–34 ses dermed tre av fire representerte stadier i korrosjonsprosessen under epoksydekket i dette miljøet; et upåvirket område, et område hvor miljøet med lavere pH-verdi har begynt å løse opp epoksyen og et område hvor dette miljøet har tilrettelagt for tiltagende korrosjon, slik at korrosjonsprodukter har festet seg til epoksyoverflaten (foto 34). Spikermaterialet viser følgelig det fjerde stadiet hvor korrosjonen har tiltatt i omfang slik at epoksyen med tid fysisk har blitt presset av metalloverflaten (foto 35 og 36). Dette har igjen medført at metalloverflaten har korrodert mer eller mindre fritt, på samme måte som referansematerialet.

Testen av SpesiFix-20 viste at dette epoksysystemet etter nærmere 20 dager i det testede miljøet, ikke lenger ville kunne hindre korrosjon av tverrsnittet det var påført. Dette ville dermed sette en øvre grense for varigheten av de planlagte forsøkene. Men resultatene observert på overflaten av epoksyen som hadde ligget inn mot jernkupongene, viste imidlertid at systemet likevel var egnet til å styre reaktantenes/forbindelsenes diffusjon gjennom korrosjonskappen på arkeologisk jern. Det som tilsynelatende gjorde epoksy-systemet uegnet etter en gitt periode, var senkningen av pH-verdien ved metalloverflaten, i overgangen

²⁸ Som følge av kontinuerlig korrosjon.

mellom denne og epoksydekket over. Og at dette hadde foregått over en lengre tidsperiode. Miljøet skapt i elektrolytten under denne testen var likevel svært aggressivt og noe andreledes enn det som vil dannes under de faktiske forsøkene. I forsøkene hvor epoksyen skal dekke det arkeologiske prøvematerialet, vil pH-verdien ved metalloverflaten kun i kort tid senkes som følge av siderittutfelling, hvorpå oppløsningen av jernet og den påfølgende hydrolysen opphører (Nešić *et al.*, 2003:497). Dermed vil det heller ikke opprettholdes et surt miljø og epoksyen vil ikke påvirkes på den samme måten. Det ble derfor avgjort at epoksy-systemet SpesiFix-20 likevel skulle benyttes som diffusjonsbarriere under undersøkelsens forsøk, gitt at ingen av forsøkene varte lengre enn 20 dager.

Fotografier

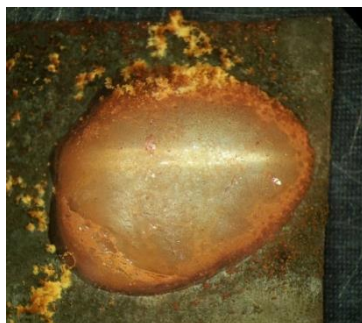


Foto 13, 14 og 15: Mikroskopibilde av kupong#1 henholdsvis før, etter 16 og etter 21 dager i det korrosive miljøet (ca. 12,5x forstørret)

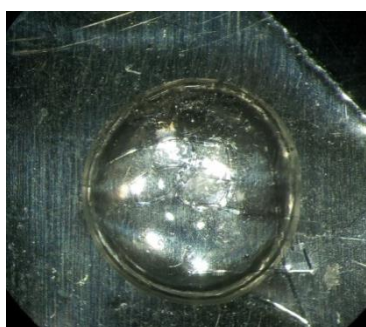


Foto 16, 17 og 18: Mikroskopibilde av kupong#2 henholdsvis før, etter 16 og etter 21 dager i det korrosive miljøet (ca. 14x forstørret)

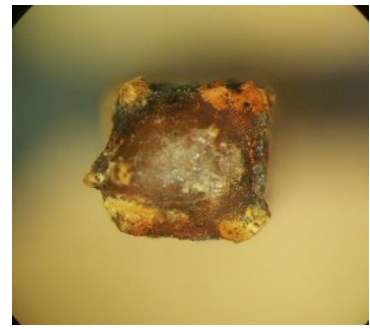
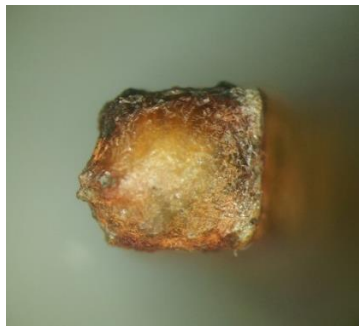
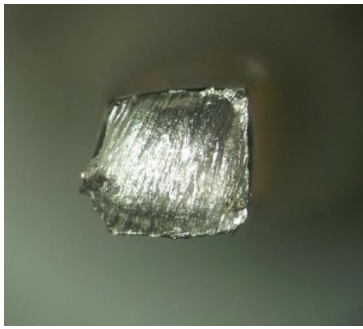


Foto 19, 20 og 21: Mikroskopibilde av tverrsnitt av spiker#1 med epoksy, henholdsvis før, etter 16 og etter 21 dager i det korrosive miljøet (ca. 19x forstørret)

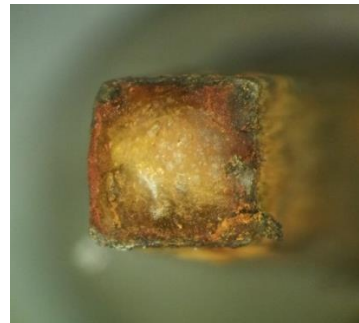
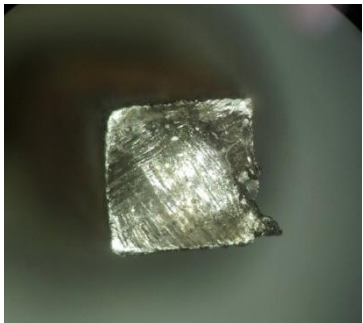


Foto 22, 23 og 24: Mikroskopibilde av tverrsnitt av spiker#2 med epoksy, henholdsvis før, etter 16 og 21 dager i det korrosive miljøet (ca. 19x forstørret)

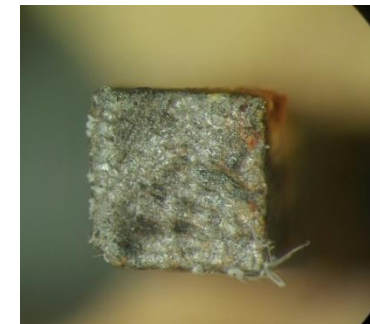
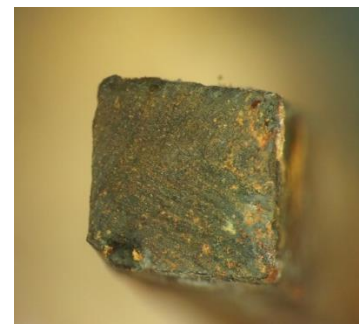


Foto 25, 26 og 27: Mikroskopibilde av tverrsnitt av referanseprøve#1, henholdsvis før etter 16 og etter 21 dager i det korrosive miljøet (ca. 20,5x forstørret)

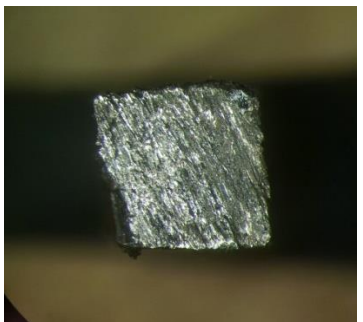


Foto 28, 29 og 30: Mikroskopibilde av tverrsnitt av referanseprøve#2, henholdsvis før, etter 16 og 21 dager i det korrosive miljøet (ca. 19x forstørret)



Foto 31 og 32: Metalloverflaten under epoksyen og undersiden av den påførte epoksyen på kupong#1, etter 30 dager i det korrosive miljøet (ca. 12,5x forstørret)



Foto 33 og 34: Metalloverflaten under epoksyen og undersiden av den påførte epoksyen på kupong#2, etter 30 dager i det korrosive miljøet (ca. 14x forstørret)



Foto 35 og 36: Metalloverflaten under epoksyen og undersiden av den påførte epoksyen på spiker#1, etter 30 dager i det korrosive miljøet (ca. 19x forstørret). Den andre prøven var identisk

Vedlegg 2: Jernkupongene

Jernkupongene (ca. 2,0x1,0x0,1 cm) benyttet under disse forsøkene, var kuttet fra en tynn plate av jern levert av Sigma-Aldrich® og besto av 99,9+ % jern (Fe) (Sigma-Aldrich®, 2014).

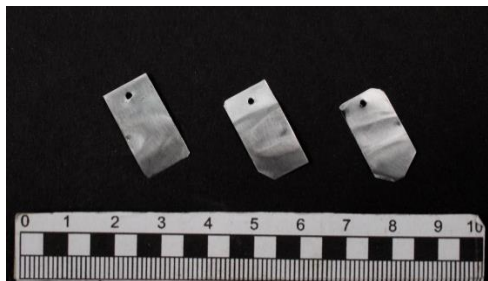


Foto 37: De rene kupongene benyttet i det innledende forsøket. Pusset med SiC-pussepapir 500, 800 og 1000.



Foto 38: De på forhånd korroderte jernkupongene benyttet i det innledende forsøket, pusset med SiC-pussepapir 500, 800 og 1000, korrodert i et miljø med 20 % (v/v) NaCl, ved 80 °C i 14 døgn



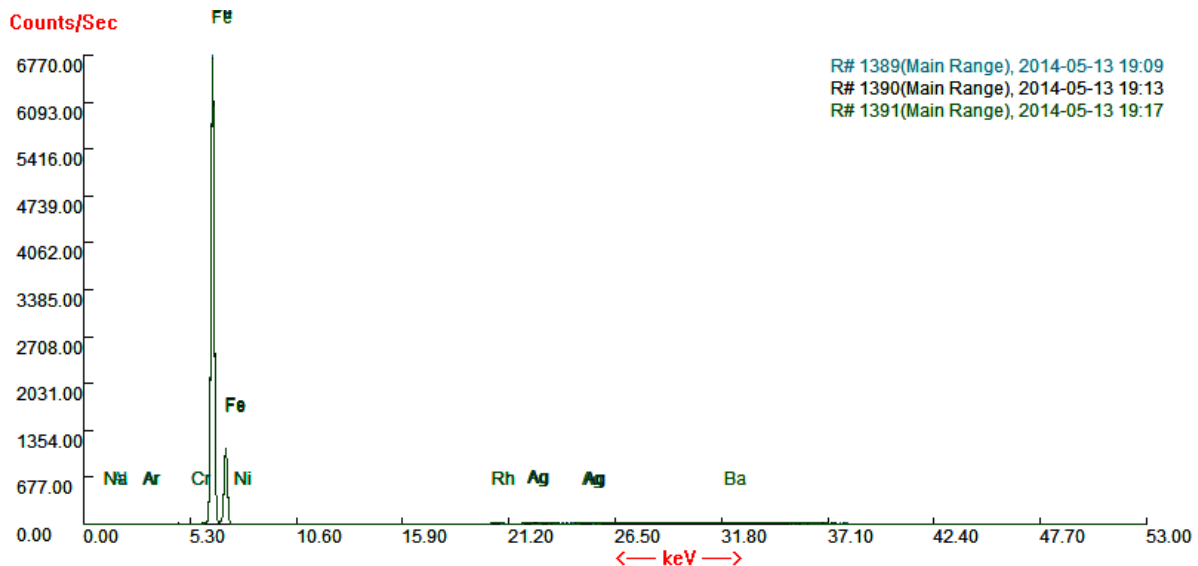
Foto 39: Representativ fremstilling av de rene kupongene benyttet som kontroll og referanse sammen med det arkeologiske materialet, ble kun pusset med SiC-pussepapir 80. De øvrige, rene kupongene benyttet var forberedt på lik måte. Og sett bort fra markeringene, var de rene kupongene identiske



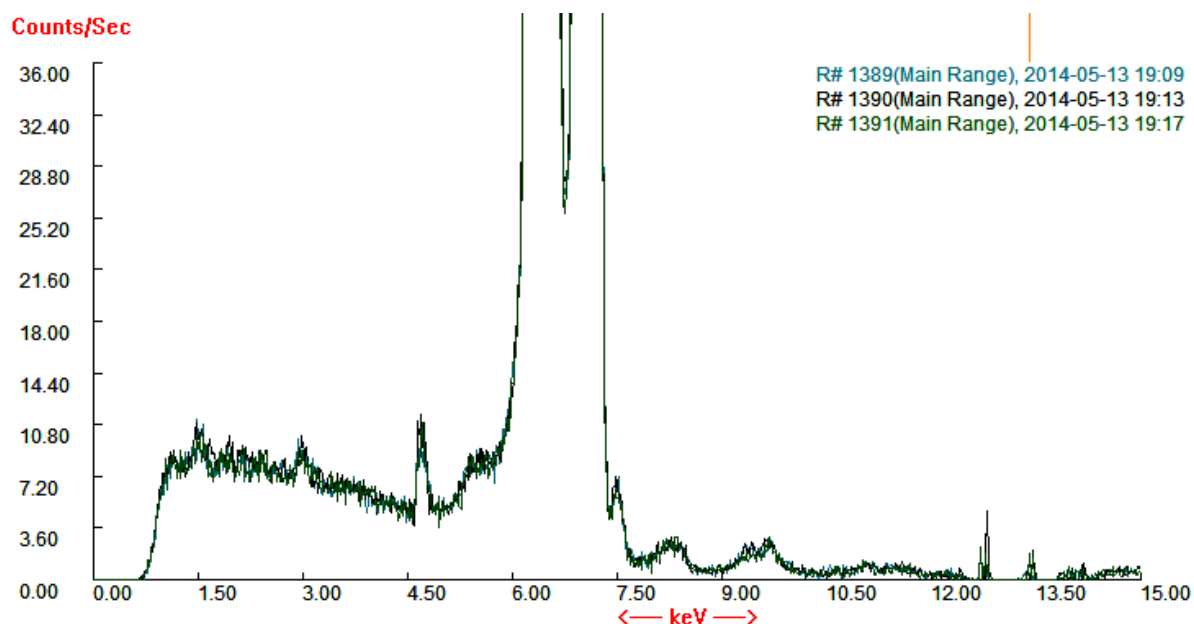
Foto 40: Jernkupongene benyttet som kontroll og referanse sammen med det arkeologiske materialet, korrodert i en 20 % (v/v) NaCl løsning, ved 80 °C i 39 døgn. Disse var også pusset med SiC-pussepapir 500, 800 og 1000

XRF-måling av jernkupong

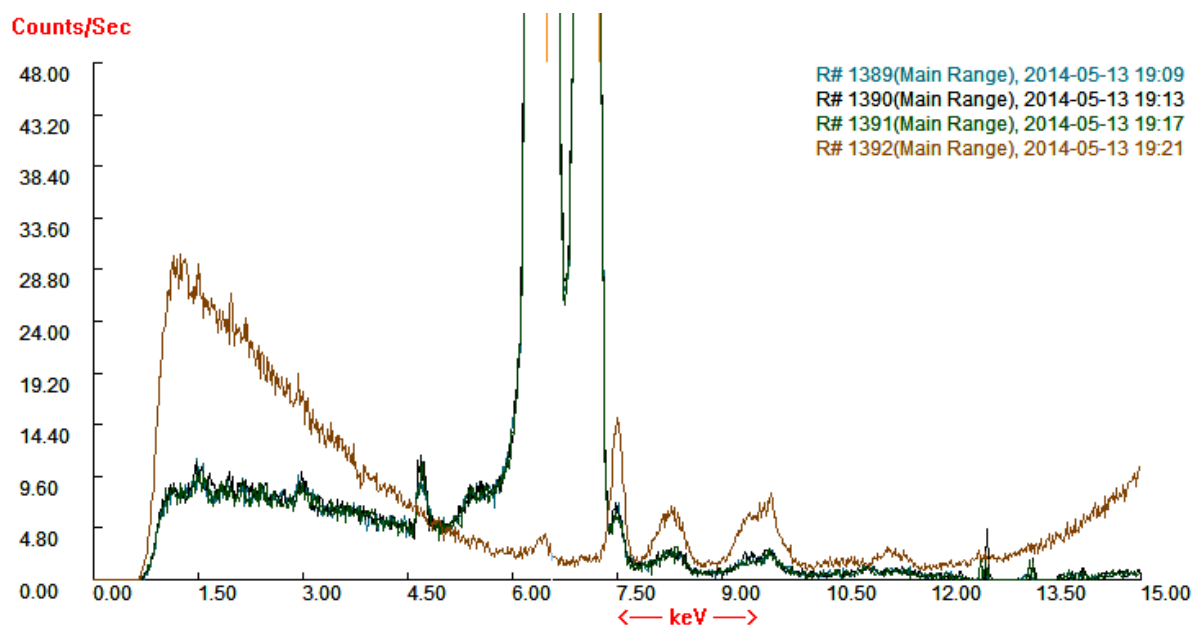
Selv om jernet kupongene var laget av var 99,9+ % jern (Fe) ble det likevel gjennomført kontrollmåling av en kupong forberedt på lik måte som de rene kupongene benyttet i forsøkene. Kontrollmålingen ble gjennomført ved en *X-ray Fluorescence* (XRF) – analyse, for å kunne bekrefte eller utelukke jernkupongene, samt måten de var forberedt til eksperimentene på, som kilde til grunnstoffer identifisert med SEM-EDS.



Figur 49: Viser spekteret som ble dannet av tre målinger av kupongen. Her ses som forventet kraftige topper for jern (Fe), men det vises også topper for grunnstoffer som argon (Ar), krom (Cr), nikkel (Ni) og sølv (Ag). Selv om det i spekteret vises topper som kan være dannet ved måling av de foreslåtte grunnstoffene, er det likevel en mulighet for at enkelte av toppene kan være resultat av andre årsaker. Noen av de foreslåtte grunnstoffene er mindre sannsynlige at stammer fra jernkupongene enn andre og det var dermed behov for tolkning av det dannede spekteret. Derfor ble delen av spekteret som befinner seg i de øvre områdene tatt bort, da dette i større grad er registreringer som stammer fra apparatet selv. Ved deretter å strekke det gjenværende spekteret ut, fremheve det og ta bort de foreslåtte grunnstoffene, ble spekteret seende ut som i figur 50.

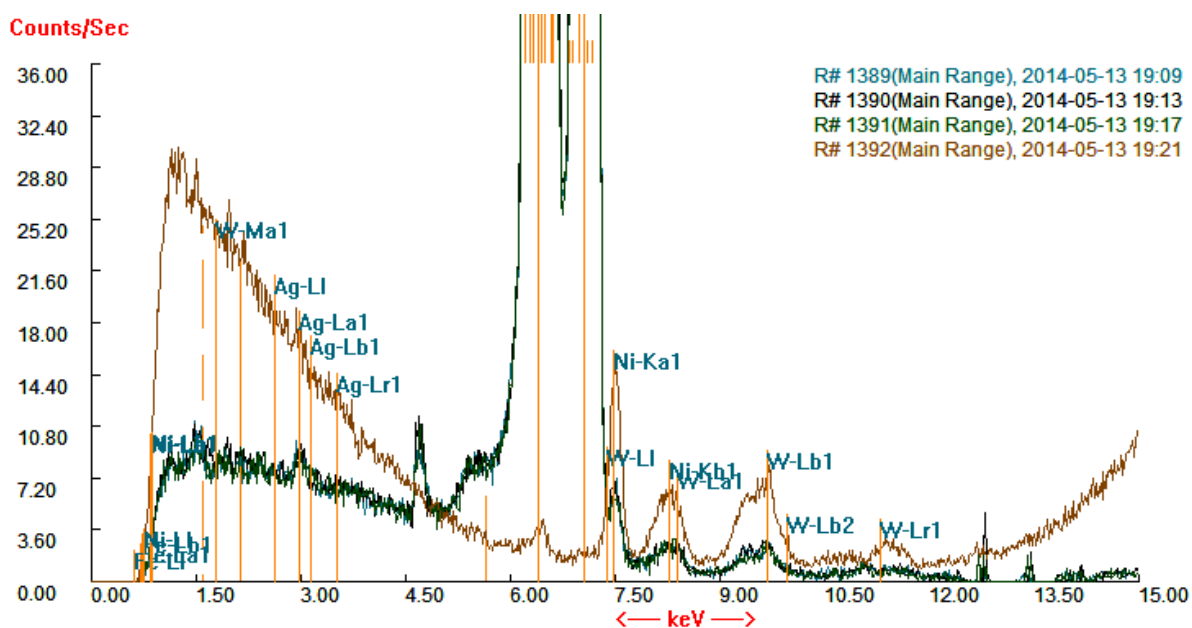


Figur 50: Viser spekteret for jernkupongene i figur x, fra 0,00-15,00 keV. Men noen av toppene i spekteret kan også være dannet av bakgrunnen hvorimot målingen ble gjort. Derfor ble det gjennomført en måling av bakgrunnen. Spekteret denne målingen dannet ble lagt ovenpå spektrene av kupongen og dermed ble det samlede spekteret slik det ses i figur 51.



Figur 51: De to toppene ved 6,41 og 7,06 keV er henholdsvis $K\alpha_1$ og $K\beta_1$ for jern, toppene ved 12,78 keV og 14,16 keV kan være på grunn av den svært store mengden fluoriserende jernatomer, hvor energien fra hver av de to førstnevnte toppene i

enkelte tilfeller har truffet sensoren samtidig og dermed laget "skygger" med dobbel energi. Toppene ved 8,40 keV og 9,67 keV i det viste spekteret er henholdsvis La1 og Lb1 linjene for wolfram (fra apparatet). Toppene ved 7,48 keV og 8,29 keV er fra henholdsvis Ka1 og Kb1 for nikkel, som har en mer dominerende topp i målingen av bakgrunnen. Men ifølge tabell x er dette i mengder som er mindre enn målbare og at nikkel identifisert dermed kommer fra jernkuponene (tabell 2). Toppene ved 4,66 keV kan skyldes at energien fra fluoriseringen av Ka1 elektronene for jern, med energi på 6,41 keV, har truffet silikon-glasset i detektoren, tapt energi tilsvarende Ka1 for silikon på 1,74 keV og dermed dannet denne toppen. Toppene ved 2,99 keV er fra sølv (fra apparatet). Toppene ved 1,48 keV, kan være aluminium, men det er vanskelig å bekrefte, da målingene viser at mengden aluminium var mindre enn målbar mengde (tabell 2), og i tillegg kan denne delen av spekteret i større grad være påvirket av bakgrunnen prøven er målt mot



Figur 52: Samtlige av spektrene hvor de ulike identifiseringene omtalt vises

Måling# Grunnstoff	Jernkupong#1	Jernkupong#2	Jernkupong#3	Bakgrunn#1
Sb	0,128±0,006	0,134±0,006	0,125±0,006	<LOD
Sn	0,076±0,004	0,079±0,005	0,075±0,005	<LOD
Cd	0,046±0,004	0,047±0,004	0,045±0,004	<LOD
Mo	<LOD	<LOD	<LOD	1,125±0,32
Nb	<LOD	<LOD	<LOD	1,77±0,26
Zr	<LOD	<LOD	<LOD	0,8±0,193
W	<LOD	0,03±0,013	<LOD	<LOD
Cu	0,03±0,008	0,03±0,008	0,028±0,008	<LOD
Ni	0,106±0,016	0,114±0,017	0,092±0,017	<LOD
Co	<LOD	<LOD	0,103±0,043	<LOD
Fe	99,231±0,162	99,109±0,165	99,148±0,165	<LOD
Cr	0,017±0,002	<LOD	0,015±0,002	<LOD
V	0,025±0,002	0,041±0,003	0,023±0,002	3,428±0,707
Ti	0,023±0,002	0,05±0,003	0,02±0,002	<LOD
S	<LOD	<LOD	<LOD	0,011±0,001
Si	0,099±0,027	0,099±0,027	0,129±0,028	2,491±0,87
Mg	<LOD	<LOD	<LOD	0,012±0,003

Tabell 2: Viser de registrerte grunnstoffene ved måling av jernkupongen fra den samme

platen som samtlige av prosjektets jernkuponger ble klippet ut fra. Her vises det at det i tillegg til jern (Fe), var identifisert mindre mengder antimon (Sb), tinn (Sn), kadmiun (Cd), wolfram (W) (mest sannsynlig fra apparatet), kobber (Cu), nikkel (Ni), kobolt (Co), krom (Cr), vanadium (V), titan (Ti) og silisium (Si).

"<LOD" – *less than limit of detection*

Vedlegg 3: Det arkeologiske prøvematerialet

Materialet fra marinarkeologisk kontekst

Materialet fra Norsk Maritimt Museum²⁹ kom fra en rekvisittkiste av furu funnet i skipsvraket av "Lossen", en mindre fregatt bygget ved Isegran verft, sjøsatt i 1673 og forlist julen 1717 (Molaug og Scheen, 1983:11 og 72-73). Vraket ble funnet i 1963 og utforsket av NMM (den gang Sjøfartsmuseet). Rekvisittkisten inneholdt gjenstander av jern av ulik sort, og blant disse gjenstandene, en kjetting av svært korrodert jern (Molaug og Scheen, 1983:128-132). Denne var ikke lenger sammenhengende og to av kjettingens løkker ble gitt til prosjektets forsøk (vedlegg 11). Da disse ikke hadde registreringsnummer, ble de tildelt betegnelsene "Løkke#1" og "Løkke#2". Begge kjetting-løkkene var av smidd jern, deres overflater var ujevne, langsgående furet og tydelig preget av aggressiv korrosjon (foto 41–44). Korrosjonskappen var likevel svært tynn, hadde et indre mørkt, grålig lag, generelt dekket av rødbrune korrosjonsprodukter. Det var ikke mulig å observere noe som kunne beskrives som antatt grense til original overflate i radiografiene av verken Løkke#1 eller Løkke#2 (Radiografi-opptak 1 og 2). De nevnte karakteristikkene er typiske for korrosjon av smidd jern i marinarkeologisk kontekst, blant annet på grunn av slaggporene som dannes under tilvirkningen (North og Pearson, 1975:173).

Løkke#1 så ut til å være smidd fra et enkelt stykke jern, men den ene kortsiden, hvor kjettingen slites mest, var fullstendig korrodert vekk (foto 41). I området ytterst på den ene langsiden hadde gjenstanden tydelig smalere diameter enn den øvrige gjenstanden. Motsatt side smalnet mer generelt ut mot tuppen, hvor den splittet (foto 42 og radiografi-opptak 1). På innsiden av sistnevnte langside var det også et hvitt materiale, hvilket antagelig var avsetninger fra konteksten (foto 42).

Løkke#2 hadde også et område på den ene kortsiden hvor materiale var tapt (foto 44). Derimot var denne løkken antagelig smidd av to eller tre separate stykker jern. Hvor to av disse var sammenføydd ved bunnen av den gjenværende kortsiden. Det antatte siste stykket var altså tapt. Likevel tilsa formen av den kortere langsiden, som smalnet flatt mot enden, at den der mulig kunne vært sammenføyet med en tredje del (foto 43).

²⁹ Heretter forkortet NMM

Dimensjoner, fotografi og radiografi av materialet fra NMM

Løkke#1: største lengde: ca. 8,23 cm, største bredde: ca. 3,29 cm, største diameter: ca. 0,75 cm, gjenstandens totale lengde: ca. 17,8 cm, vekt: ca. 22,08 g



Foto 41: Løkke#1, side 1



Foto 42: Løkke#1, side 2



Radiografi, opptak 1: Løkke#1, tatt ved 60kV, 1,5mA og 80 sek. eksponering

Løkke#2: største lengde: ca. 7,90 cm, største bredde: ca. 3,22 cm, største diameter: ca. 0,75 cm, gjenstandens totale lengde: ca. 15,25 cm, vekt: ca. 17,05 g



Foto 43: Løkke#2, side 1



Foto 44: Løkke#2, side 2



Radiografi, opptak 2: Løkke#2, tatt ved 60kV, 1,5mA og 80 sek. eksponering

Materialet fra landlig arkeologisk kontekst

Gjenstandene fra landlig arkeologisk kontekst ble gitt til prosjektet av Kulturhistorisk Museum³⁰. Med unntak av én gjenstand (C – 36375) var dette materiale fra utgravninger i tilknytning Kaupang-prosjektet ved Larvik i Vestfold, et prosjekt som foregikk i perioden 1998-2003³¹ (Pers.kom., Hjulstad, 2014; Skre, 2007:14). Den siste gjenstandens kontekst er ukjent utover at den ble funnet ved en utgravning i Oslo-området. Med unntak av F – 1035217 og F – 1035200, hadde ingen av de øvrige gjenstandene en bekreftet funnkontekst innen de nevnte utgravningene, og få var tilknyttet et bestemt årstall. De to gjenstandene som hadde kontekst, kom begge fra utgravningen av Kaupang, Søndre (gnr 1012) og ble funnet med ca. 2 ukers mellomrom i 2002, men altså ikke i samme enkeltkontekst. Det er nærliggende å anta at det øvrige materialet også kom fra utgravningene på Kaupang, Søndre, selv om dette ikke kan bekreftes. I dette området, som er et gravområde, er det bekreftet totalt 17 gravfunn, hvor samtlige har vært kremasjonsgraver (Stylegar, 2007:69). Berggrunnen i dette området består av ulike variasjoner av monzonittisk larvikitt, en bergart som inneholder større mengder apatitt (kalsiumfosfater med generell formel $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$), en berggrunn som reflekteres i den overliggende jordens komposisjon (Sørensen *et al.*, 2007:251; Nickel og Nichols, 1991:9). Generelt var matjorden (det øverste jordlaget) ved Kaupang, Søndre sandholdig leirjord og undergrunnen silt-holdig leirjord, og ved Kaupang, Nordre var matjorden grus- og silt-holdig leirjord og undergrunnen lik, men med større innhold av leire (Sørensen *et al.*, 2007:257–258). Selv om senkningen av vannstanden siden bosetningsperioden har sunket og dermed vasket ut salter fra jordsmonnet, er det likevel grunn til å anta at disse kontekstene hadde et større innhold av marine salter (Sørensen *et al.*, 2007:254).

Dimensjoner, fotografi og radiografi av materialet fra KHM

F-1035217 (C-52519/39743)



Foto 45: F-1035217, side 1



Foto 46: F-1035217, side 2

³⁰ Heretter KHM

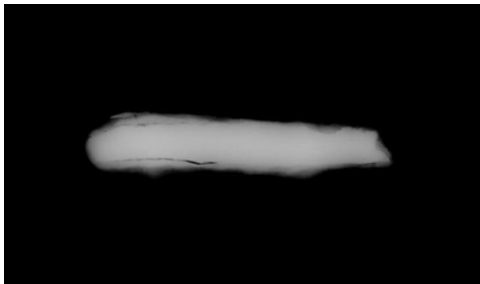
³¹ Alt materialet gitt prosjektet fra KHM var kassert og beregnet til bruk innen forskning



Foto 47: F-1035217, side 3



Foto 48: F-1035217, side 4



Radiografi, opptak 3: F-1035217, tatt ved 60kV, 1,5 mA i 80 sek. eksponering

Største lengde – ca. 4,59 cm, største diameter – ca. 1,10 cm, vekt – ca. 9,91 g

Funnet av gjenstanden ble gjort under utgravning på Kaupang, Søndre (gnr. 1012), den 30.05.2002. Dette var en mindre gjenstand av jern hvor korrosjonskappen dekket hele metallkjernen. Korrosjonskappen var likevel ruglete og ujevn i overflaten, hadde generell sprekkdannelse og fargen var jevnt over grå. Det var dog to orangebrune områder tydelig forskjellig fra resten av kappen, antagelig dannet ved utfelling av jernoksidhydroksider etter at korrosjonskappen hadde vært dannet (foto 47 og 48). Radiografi x av gjenstanden viste at denne hadde en kjerne av metallisk jern og at korrosjonskappen enkelte steder viste antatt grense til original overflate (radiografi-opptak 3). Radiografi-opptaket viste imidlertid at korrosjonskappen enkelte steder hadde løsnet fra den metalliske kjernen.

F-1006651



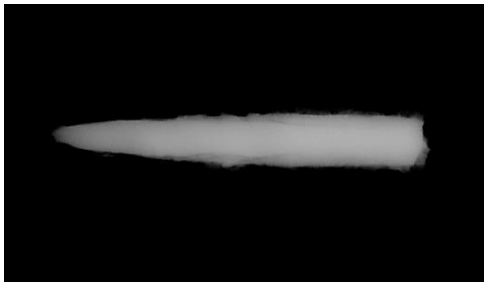
Foto 49: F-1006651, side 1



Foto 50: F-1006651, side 2



Foto 51: F-1006651, side 3



Radiografi, opptak 4: F-1006651, tatt ved 60kV, 1,5 mA ved 80 sek. eksponering

Største lengde – ca. 4,17 cm, største diameter – ca. 0,83 cm, vekt – ca. 4,70 g

Gjenstanden ble funnet 09.08.2000, under Kaupang-utgravningene, men det foreligger likevel ingen nærmere bekreftelse av dens funnkontekst.

Gjenstanden smalnet mot den ene enden. Korrosjonskappen var kornete og ujevn med langsgående sprekker og enkelte steder mot den smalere enden var korrosjonskappen tapt.

Denne var likevel bevart i den tykkere enden hvor den ga gjenstanden en trekantet form. Det var tydelig at materiale fra den omkringliggende jorden hadde blitt inkorporert i korrosjonskappen, som hadde en brungrå farge, spettet med rødoransje områder (foto 49–51).

Som det kunne ses fra radiografi-opptak 4 hadde også denne gjenstanden en kjerne av metallisk jern under korrosjonskappen. Opptaket viste også at den metalliske kjernen ble smalere der korrosjonskappen var tykkere, og i tillegg at gjenstanden tilsynelatende var kraftigere korrodert i dette området. Imidlertid muliggjorde dette observasjon av en antatt grense til original overflate i disse områdene av korrosjonskappen (radiografi-opptak 4).

C – 36375



Foto 52: C – 36375, side 1



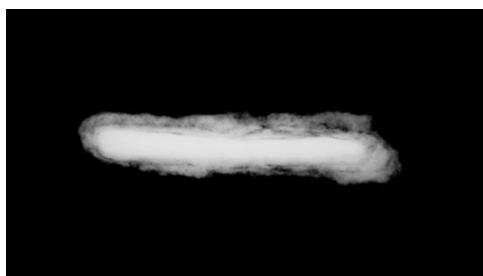
Foto 53: C – 36375, side 2



Foto 54: C – 36375, side 3



Foto 55: C – 36375, side 4



Radiografi, opptak 5: C – 36375, tatt ved 60kV, 1,5 mA ved 80 sek. eksponering

Største lengde – ca. 5,29 cm, største bredde – ca. 1,30 cm, største dybde – ca. 1,06 cm, vekt – ca. 8,39 g

Som nevnt innledningsvis var dette den eneste gjenstanden som ikke kom fra Kaupang-utgravningene, og den hadde heller ingen bekreftet kontekst. Korrosjonskappen, som var blågrå i fargen, spettet med oransjegule områder, hadde både langsgående og tverrgående sprekke-dannelser. Selv om denne hadde en ruglete overflate og var noe ujevn, ga den gjenstanden tydelig et langsgående firkantet preg, med avrundede ender. Korrosjonskappen var litt tynnere i den ene enden og hadde tapt et lite område i den tykkere enden.

Radiografi-opptaket viste en klar kjerne av metallisk jern omgitt av korrosjonsprodukter med tydelig lavere tetthet. Det var i radiografi-opptaket likevel enkelte steder mulig å gjenkjenne deler av grensen til den originale overflaten.

F-10076688



Foto 56: F – 1007688, side 1



Foto 57: F – 1007688, side 2



Radiografi, opptak 6: F – 1007688, tatt ved 60kV, 1,5 mA ved 80 sek. eksponering

Største bredde – ca. 0,74 cm, største lende – ca. 3,94 cm, total lengde – ca. 4,10 cm, vekt – ca. 2,88 g

Denne gjenstanden hadde ingen bekreftet funnkontekst annet enn Kaupang-utgravningene i år 2000. Dette var en mindre og tynn, bøyd gjenstand, hvis korrosjonskappe var generelt jevn i overflaten, med brunlig grå farge og enkelte oransje flekker. Korrosjonskappen hadde kommet av på yttersiden, der gjenstanden var bøyd, og var tykkere i den ene enden, hvor den også hadde høyere grad av sprekkdannelse. I et område i den tykkere enden hadde korrosjonskappen kommet av.

I radiografi-opptaket kunne den gjenværende metalliske kjernen tydelig observeres, men grensen til antatt original overflate var, med unntak av helt ytterst mot den tynnere enden, ikke mulig å observere.

F – 1007715



Foto 58: F – 1007715, side 1



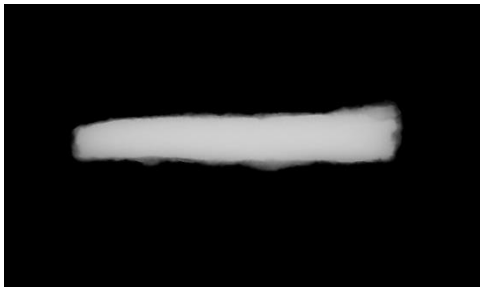
Foto 59: F – 1007715, side 2



Foto 60: F – 1007715, side 3



Foto 61: F – 1007715, side 4



Radiografi, opptak 7: F – 1007715, tatt ved 60kV, 1,5 mA ved 80 sek. eksponering

Største lengde – ca. 4,33 cm, største dybde – ca. 0,78 cm, største bredde – ca. 1,03 cm, vekt – ca. 6,60 g

Denne gjenstanden hadde verken kontekst eller årstall, men skal være funnet under Kaupang-utgravningene. Korrosjonskappen var noe bølgete, men generelt jevn i overflaten, stort sett grå i fargen med gule områder. Disse områdene er antagelig ammonium-jarositt ($(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) hvilket stammer fra en svovel- og ammoniakk-holdig kontekst, ofte assosiert med bakteriell nedbrytning av proteiner, hvilket kan tyde på gravkontekst (Wang, 2007:127–129). Gjenstanden var litt bredere enn den var dyp, smalnet noe mot den ene enden og hadde en mindre bøyning i den tykkere enden.

Radiografi-opptaket viste en klar metallisk kjerne, men det var ikke mulig å observere noen antatt grense til original overflate.

F – 1035200 (C-52519)



Foto 62: F – 1035200, side 1



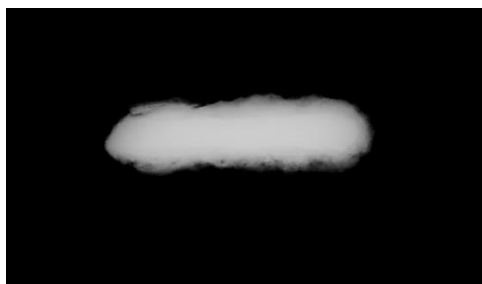
Foto 63: F – 1035200, side 2



Foto 64: F – 1035200, side 3



Foto 65: F – 1035200, side 4



Radiografi, opptak 8: F – 1035200, tatt ved 60kV, 1,5 mA ved 80 sek. eksponering

Største lengde – ca. 3,32 cm, største diameter – ca. 1,20 cm, vekt – ca. 6,15 g

Gjenstanden var den andre som var bekreftet å være fra Kaupang, Søndre (gnr 1012), og ble gravd ut i 2002. Denne hadde en brungrå korrosjonsskappe spettet med oransje områder.

Korrosjonsskappen dekket hele gjenstanden, var ujevn, ruglete, porøs og inneholdt tydelig materiale fra konteksten, i form av sandkorn og lignende. Det var noe langsgående sprekkdannelse i korrosjonsskappen.

I radiografi-opptaket var det mulig å observere antatt grense til original overflate, da de ytre delene av korrosjonsskappen var svært porøse. Den metalliske kjernen var i opptaketet også tydelig.

F – 1008503



Foto 66: F – 1008503, side 1



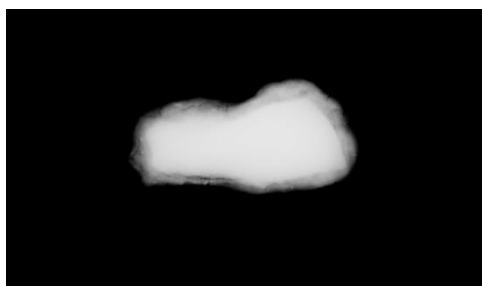
Foto 67: F – 1008503, side 2



Foto 68: F – 1008503, side 3



Foto 69: F – 1008503, side 4



Radiografi, opptak 9: F – 1008503, tatt ved 60kV, 1,5 mA ved 80 sek. eksponering

Største lengde – ca. 2,74 cm, største diameter – ca. 1,37 cm, vekt – ca. 7,85 g

Gjenstanden hadde ingen funnkontekst annet enn Kaupang-utgravningene og heller ikke noe årstall. Denne var en mindre gjenstand hvor den ene halvdelen var betydelig tykkere enn den andre. Korrosjonskappen var noe bulkete, men hadde generelt en jevn overflate og ga gjenstanden et avrundet preg. Denne var grå i fargen men hadde også gule områder, hvilke som vist kan tyde på gravkontekst. Det var noe sprekkdannelse, men ikke i en spesiell retning.

Radiografi-opptaket viste tydelig den metalliske kjernen, men det var mindre tydelig om det i korrosjonskappen kunne identifiseres en antatt grense til original overflate.

Vedlegg 4: Beskrivelse av reaktoroppsettet

Det syntetiske miljøet ble dannet i en sylindrisk glassreaktor med pleksiglasslokk,³² plassert på et varmeelement i et avtrekksskap. Varmeelementet muliggjorde omrøring av elektrolytten med magnetrører, men dette ble kun benyttet i forbindelse med oppløsningen av NaCl. I lokket var det boret ut 6 koniske hull, og på lokkets underside var det frest ut en fordypning ca. 1,0 cm fra dets ytterkant. Denne fordypningen var laget for plassering av en O-ring, som ville skape en tett forsegling mellom lokk og reaktor. Lokket ble under forsøkene holdt fast til reaktoren med stålklammer. Videre ble tre av hullene i lokket, med silikonkorker, benyttet for å henge opp prøvematerialet. Og de resterende tre hullene ble brukt til henholdsvis pH- og temperaturmåler, glassrør for tilføring av CO₂-gass, samt utløp for atmosfæriske gasser og senere i prosessen CO₂. Utløpsrøret for gasser var tilkoblet en kondensator, slik at vanntapet via fordampning under forsøkene ville bli minimert. Kondensatorens utløp var i tillegg laget svært smalt (ca. 0,2 cm), slik at dette ville bidra til å minimere muligheten for oksygen og andre atmosfæriske gasser å trenge ned i reaktoren. Men også den kontinuerlige tilføring av CO₂-gass og systemets temperatur ville bidra til dette ved å danne et lite overtrykk i reaktoratmosfæren. Dette var alle tiltak som under forsøkene skulle sørge for at systemet forble oksygenfritt, selv om oksygen teoretisk sett ikke skulle kunne trenge ned i en CO₂-H₂O atmosfære, da O₂-gass er lettere enn CO₂. Utløpsrøret for gassene ble forseglet til lokket med en tilpasset silikonkork, i likhet med tilføringsrøret for CO₂-gass. Tilføringsrøret ble koblet til en gasslange som igjen ble tilkoblet CO₂-flasken. Senere i forsøksrekken ble et gummirør tilkoblet tilføringsrøret slik at utfellingen av salter og påfølgende fortetning av tilføringsrøret i større grad ville unngås. Temperatur- og pH-elektroden ble tilpasset hullet i reaktorlokket ved bruk av teflonteip, slik at målinger og kontroll av elektrolytten skulle kunne foretas *in situ*. Disse forbeholdene vil sikre at systemet i størst mulig grad ville være lukket. Reaktoren var også laget slik at det ved behov vil være mulig å gjøre prøveuttak av elektrolytten. Det burde påpekes at både reaktoren med lokk, kondensator og tilføringsrør var spesiallaget for å brukes under disse forsøkene og siden til videre forskning på CO₂-lagring.

³² Reaktoren var laget av borosilikatglass, da denne skulle kunne tåle kontinuerlig varmepåvirkning over en lengre tidsperiode

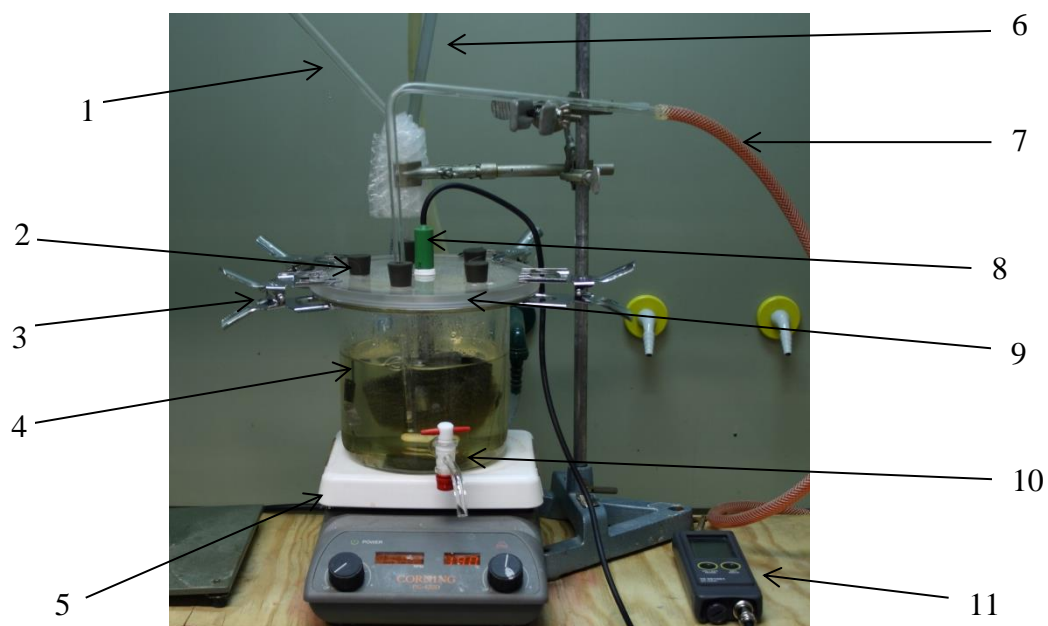


Foto 70: 1 – glassrør som fører til kondensatoren (kondensatoren er utenfor bildet), 2 – gummikorker til festing av prøver, 3 – klemmer til å holde lokket på plass, 4 – selve glassreaktoren (ca. 2 l volum), 5 – varmeelement, 6 – slanger til og fra kondenser for gjennomstrømning av kaldt vann, 7 – slange for CO₂-tilførsel koblet til et glassrør som fører gassen ned i reaktoren, 8 – HI 1296D Ag/AgCl – elektrode for pH- og temperatur-måling , 9 – pleksiglasslokk med 6 hull og O-ring for tett forsegling til glassreaktoren, 10 – tappekran for prøveuttak, 11 – HI 991001 – meter for registrering av pH og temperatur

Vedlegg 5: FT-IR-referanse-spekter

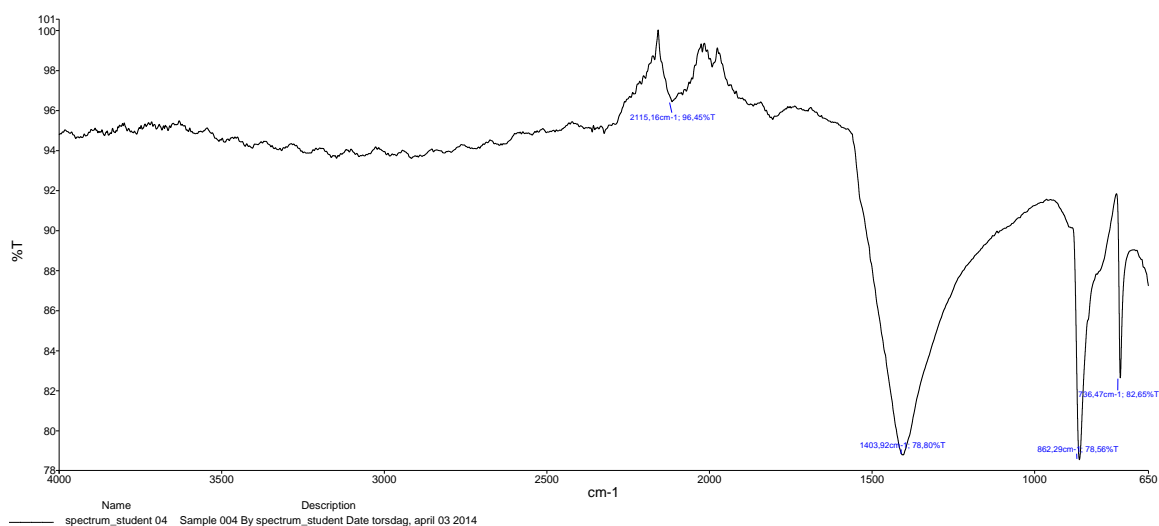
For ytterligere bekreftelse på utfellingsproduktet dannet i reaktoren, ble naturlig dannet sideritt fra de nedlagte kryolitt-minene ved Ivigtut på det sør-vestlige Grønland brukt for å lage et FT-IR-referansespekter.



Foto 71: Naturlig dannet sideritt (FeCO_3) omgitt av kryolitt (Na_3AlF_6), fra Ivigtut, Grønland



Foto 72: Naturlig dannet sideritt-krystall uten kryolitt, typisk rombisk avspaltning til venstre, også fra Ivigtut, Grønland



Figur 53: Dette spekteret er dannet fra en prøve tatt fra siderittkrystallen i foto x. Spekteret viser fire markerte toppe ved 2115,16 cm^{-1} , 1403,92 cm^{-1} , 862,29 cm^{-1} og 736,47 cm^{-1} . De fleste ikke-hydrerte karbonater, har et kraftig og bredt absorpsjonsbånd mellom 1550-1350 cm^{-1} , hvilket korresponderer til strekking av C-O-bindingen, sett her med en topp ved 1403,92 cm^{-1} (Derrick, Stulik og Landry, 1999:116). I tillegg har karbonater skarpe absorpsjonsbånd i regionen mellom 900-650 cm^{-1} , her

vist ved båndene ved $862,29\text{ cm}^{-1}$ og $736,47\text{ cm}^{-1}$ (Derrick, Stulik og Landry, 1999:117). Båndene observert og markert mellom $1800\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ er i et område av ir-spektre som kalles vindu-regionen, hvor det normalt dannes svært få bånd (Derrick, Stulik og Landry, 1999:14). Det kan dannes karbon-trippelbindinger, for eksempel ved 2120 cm^{-1} , men det har likevel ikke vært mulig å identifisere dette båndet (Derrick, Stulik og Landry, 1999:94). I områdene i spekteret til venstre for vindu-regionen og mot 4000 cm^{-1} er det i dette spekteret ikke noen markerte topper og spekteret er i den regionen ikke mulig å tolke

Vedlegg 6: Det innledende forsøket (4 dager)

De rene jernkupongene

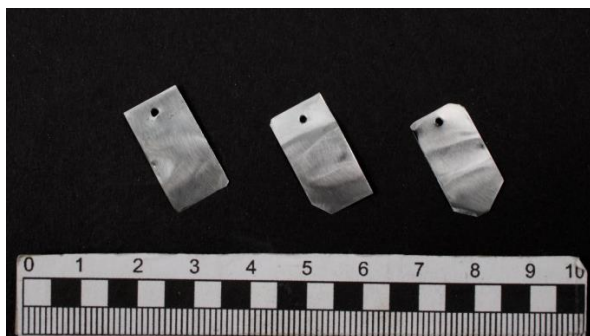
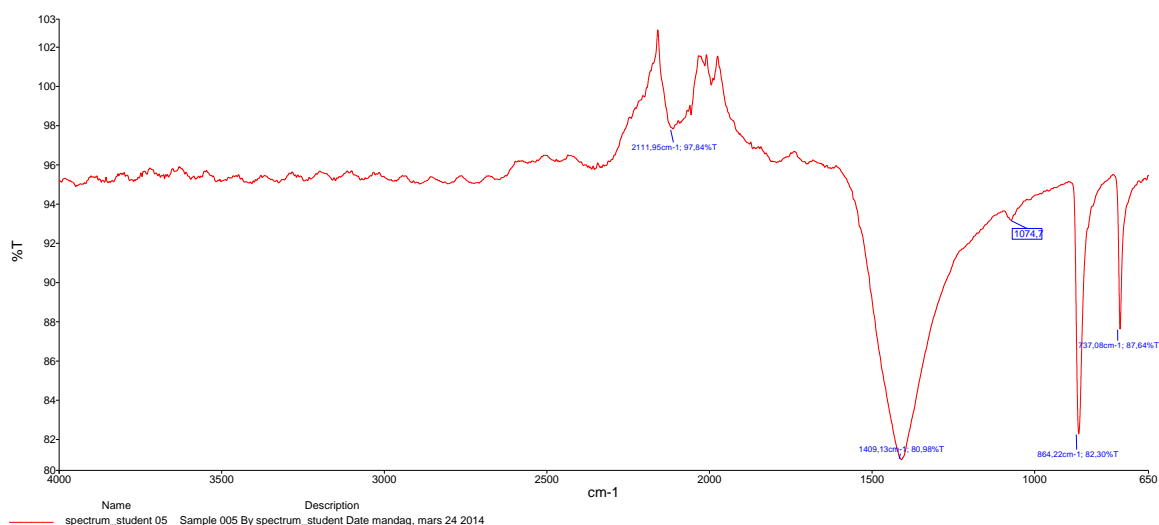


Foto 73: De rene jernkupongene før de ble hatt i sideritt-reaktoren



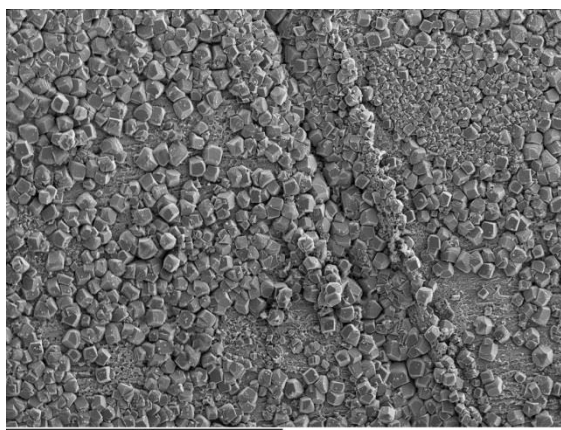
Foto 74: To av de tre rene jernkupongene etter avsluttet forsøk, den siste ble donert til parallelt pågående forskning i tilknytning til CO₂-lagring



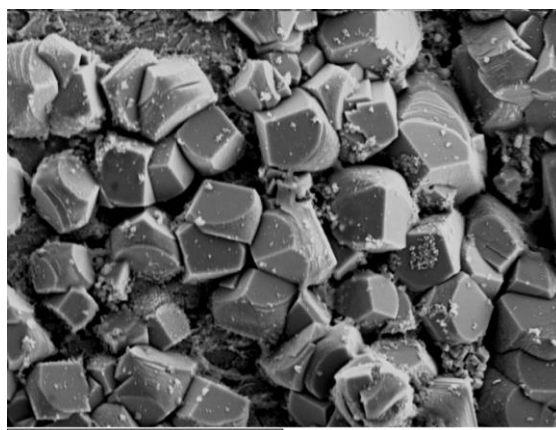
Figur 54: FT-IR-analyse av produktene dannet på jernkupongen til venstre i foto 73 og 74 etter oppbevaring i sideritt-reaktoren i 4 dager. Produktene ble skrapet av med skalpell og analysert uten ytterligere forberedelser. Spekteret viser de karakteristiske båndene ved 1409,13 cm⁻¹, 864,22 cm⁻¹ og 737,08 cm⁻¹ for karbonater, samt båndet ved 2111,95 cm⁻¹ også observert i referansespekteret. Det er imidlertid observert et bånd også ved 1074,70 cm⁻¹, som sammen med de øvrige nevnte båndene bekrefter tilstedeværelsen av sideritt (Savoye *et al.*, 2001:2051).

Topografibilder og grunnstoffanalyse med SEM-EDS

Kupongen som ikke ble benyttet til FT-IR-analyse (til høyre i foto 73 og 74) ble benyttet for topografibilder og grunnstoff-analyse i SEM-EDS. Da kupongene gjennom hele prosessen hadde blitt behandlet likt, ville det ikke være sannsynlig at produktene dannet på overflaten skulle være noe ulikt på de to kupongene. Det ble tatt et oversiktsbilde over et større område for å gi et generelt innblikk i hvordan siderittkrystallene generelt hadde vokst på metalloverflaten og et nærbilde av et mindre område.

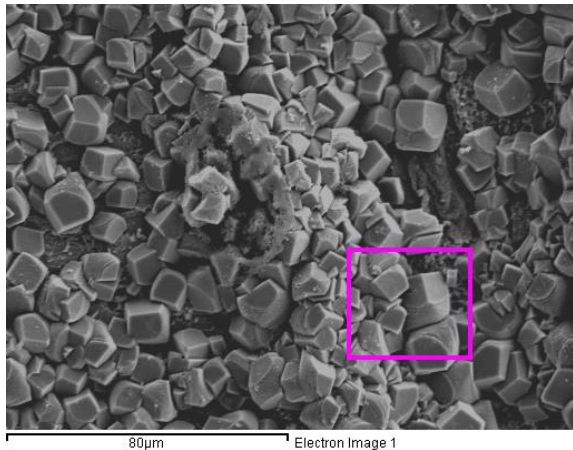


Figur 55: Oversiktsbilde av topografien rundt en ripe laget i jernkupongen. Det er dannet krystaller av ulik størrelse og det forekommer områder hvor krystallene har vokst tettere og områder med ren metalloverflate. Likevel er krystallene konsentrert i ripen laget i kupongen, hvilket tyder på at vekstvilkårene er gunstigere i overflatens ujevnheter



Figur 56: Nærbilde av siderittkrystaller på den rene jernkupongen. Her ses krystallene av ulik størrelse og krystaller i ulike stadier av vekstprosessen. I tillegg kan det observeres hvordan krystallene er bygget opp lagvis og at de vokser inn i hverandre. De mindre partiklene på krystallenes overflater antas i større grad å være rester av den tørkede elektrolytten, som utfelte jernoksider eller NaCl eller lignende, fremfor å være begynnende siderittkrystaller

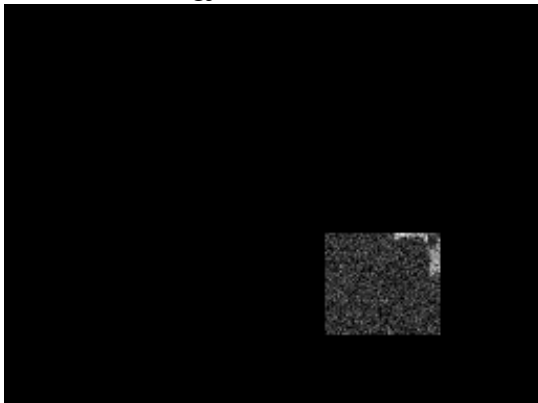
For videre å kunne bekrefte dannelsen av siderittkrystaller, ble det gjennomført en analyse av grunnstofffordelingen over et mindre område av ripen laget i den rene jernkupongen, hvilket ga følgende grunnstoffordeling og spekter.



Figur 57: Oversikt over området hvor analysen av grunnstoffordelingen ble gjennomført



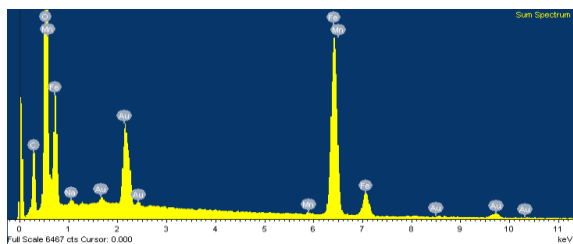
Figur 58: Viser fordelingen av oksygen i det analyserte området



Figur 59: Viser fordelingen av jern i det analyserte området



Figur 60: Viser fordelingen av karbon i det analyserte området



Figur 61: Viser de grunnstoffene identifisert under analysen av det over markerte området.

Spekteret viser som forventet tilstedeværelsen av gull (Au) og jern (Fe). Samtidig vil tilstedeværelsen av oksygen (O) og karbon (C) tydelig indikere/bekreftes tilstedeværelsen av sideritt. Da prøvene har vært oppbevart i en elektrolytt med 20 % (v/v) NaCl, kan dette forklare at natrium (Na) er identifisert, og tilstedeværelsen av svært små mengder mangan (Mn) som kan skyldes urenheter i natriumbikarbonatet eller stålullen benyttet, da verken NaCl eller jernkuponene inneholdt mangan.

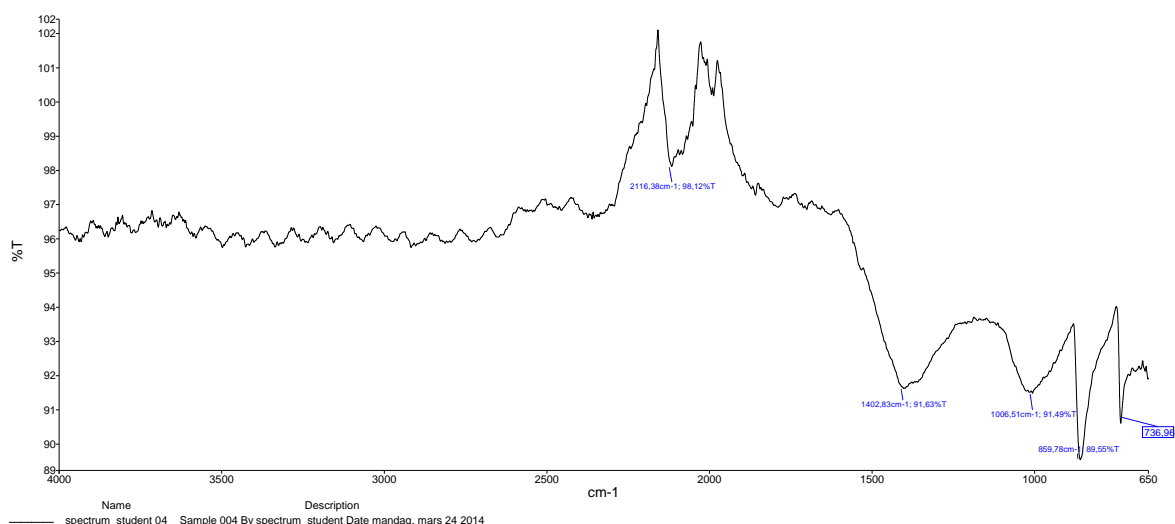
De korroderte jernkupongene



Foto 75: De korroderte jernkupongene før de forsøket. Disse var korrodert i en 10 % (v/v) NaCl-løsning ved 80 °C i 14 dager

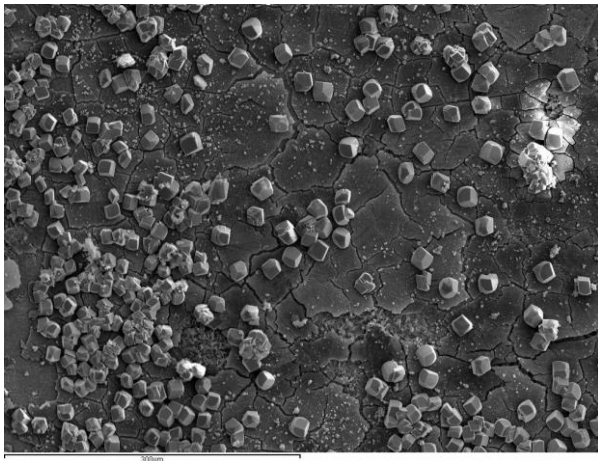


Foto 76: De korroderte jernkupongene etter at forsøket var avsluttet

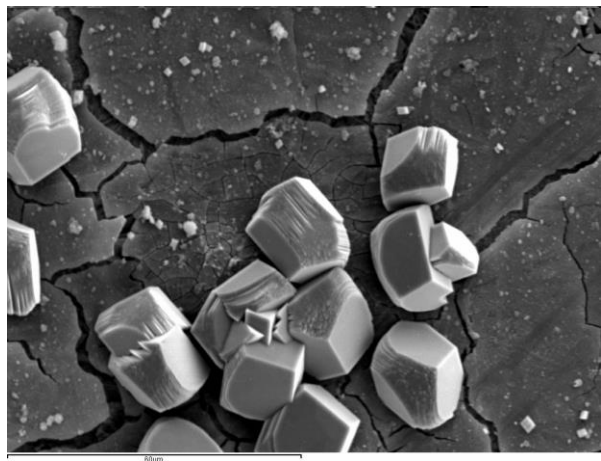


Figur 62: Analyse av produktene på den på forhånd korroderte jernkupong til venstre i foto 75 og 76 etter oppbevaring i siderittreaktoren i 4 dager. Her ble bånd identifisert ved $2116,38\text{ cm}^{-1}$, $1402,83\text{ cm}^{-1}$, $859,78\text{ cm}^{-1}$ og $736,96\text{ cm}^{-1}$, i likhet med båndene identifisert i spekteret dannet av produktene fra den rene jernkupongen (figur 54). I tillegg var det klare likhetstrekk ved det øvrige spekteret dannet av produktene på de to kupongene, hvilket tyder på at begge produktene inneholder sideritt, selv om båndene ikke var like tydelige i produktene fra den på forhånd korroderte kupongen

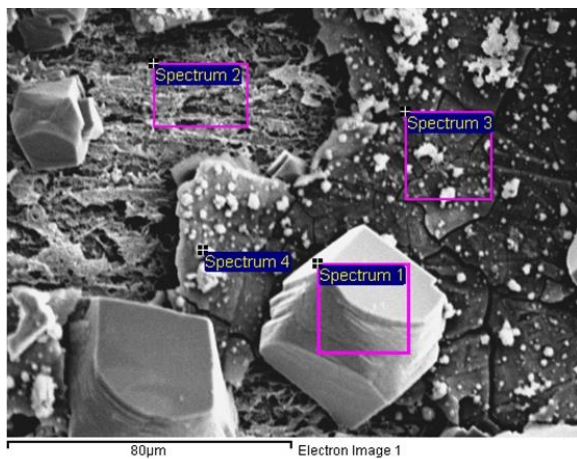
Topografibilder og grunnstoffanalyse med SEM-EDS



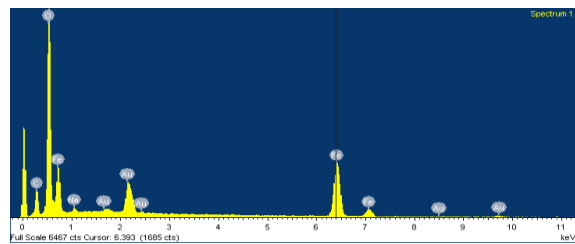
Figur 63: Viser et oversiktsbilde av siderittkrystallene på den korroderte jernkuponen i midten på foto 75 og 76. På denne kupongen er krystallene er sporadisk spredt enn de dannet på den rene jernkuponen. Her ligger de tilsynelatende også på overflaten av et krakelert og noen steder avskallet lag. Et lag som med større sannsynlighet er de tidligere korrosjonsproduktene. Disse krystallene er mer spredt enn de dannet på den rene jernkuponen



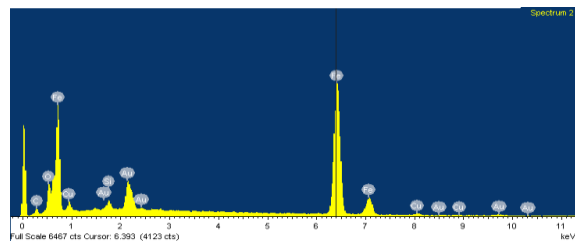
Figur 64: Viser et nærbilde av de dannede siderittkrystallene, med tydelig faseterter sider og bygget opp lagvis på lik måte som de dannet på den rene jernkuponen. Det kan også de samme antatte restene etter elektrolytten og bringer tydelig frem det krakelerte laget



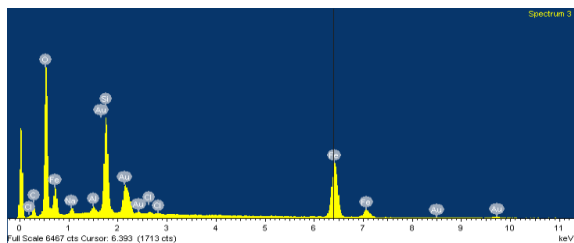
Figur 65: Viser områdene det ble gjort grunnstoffanalyse av



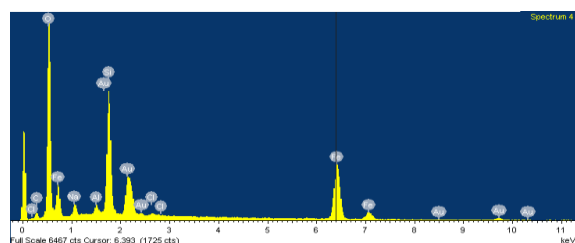
Figur 66: Spektrum 1



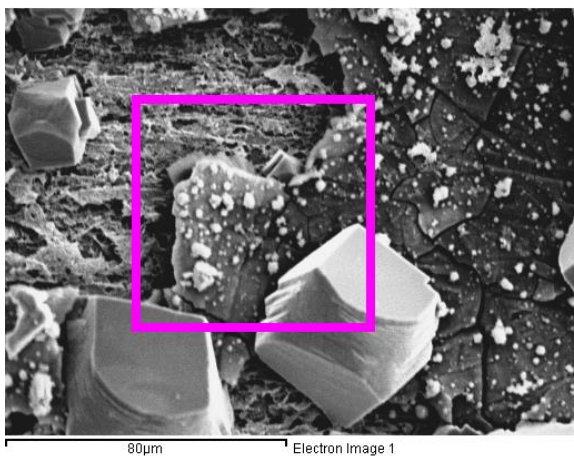
Figur 67: Spektrum 2



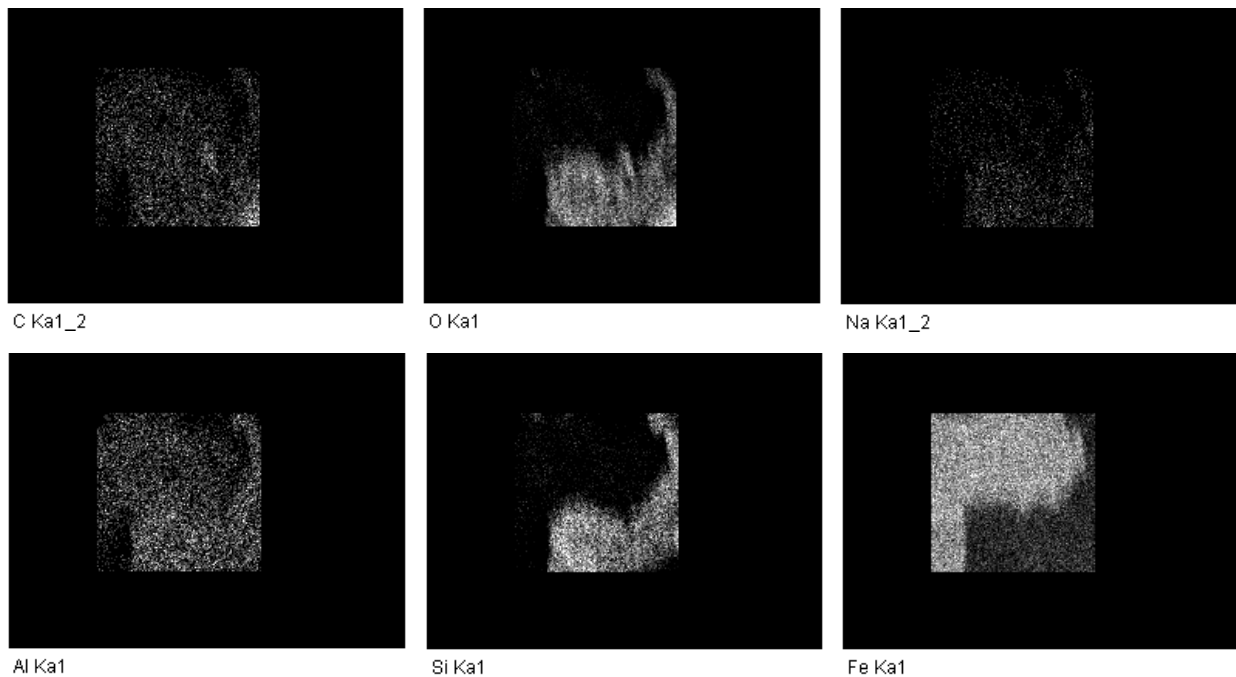
Figur 68: Spektrum 3



Figur 69: Spektrum 4



Figur 70: Viser et område hvor det ble foretatt en kartlegging av grunnstofffordelingen med resultater på etterfølgende side



Figur 71–76³³: Her observeres det at karbon er jevnt over til stede, men at det er to områder med større konsentrasjoner, i nedre, høyre hjørne og litt til høyre for områdets midt, og disse korresponderer godt med siderittkrystallene. Oksygen er også tilstede i disse områdene og jevnt over ellers der de på forhånd dannede korrosjonsproduktene var. Natrium er også jevnt over tilstede, litt høyere konsentrasjon på korrosjonsproduktene. Silikon i større konsentrasjoner i de tidligere dannede korrosjonsproduktene, ikke til stede der disse har skallet av og heller ikke i områdene der siderittkrystallene har vært dannet, hvilket kan tyde på at silikonet har vært inkorporert i de tidligere dannede korrosjonsproduktene. Dette har antagelig har blitt introdusert til kupongene under pussingen med SiC-papir. Jernet er i tydelige konsentrasjoner der de tidligere korrosjonsproduktene har skallet av, hvilket tyder på at disse områdene i større grad viser metalloverflaten og at de øvrige områdene er korrosjonsprodukter. Aluminiumet er antagelig forurensning fra materialene benyttet under forsøket

³³ Nummerert fortløpende fra høyre mot venstre, ovenfra og ned

Vedlegg 7: Første forsøk med arkeologisk materiale (6 dager)

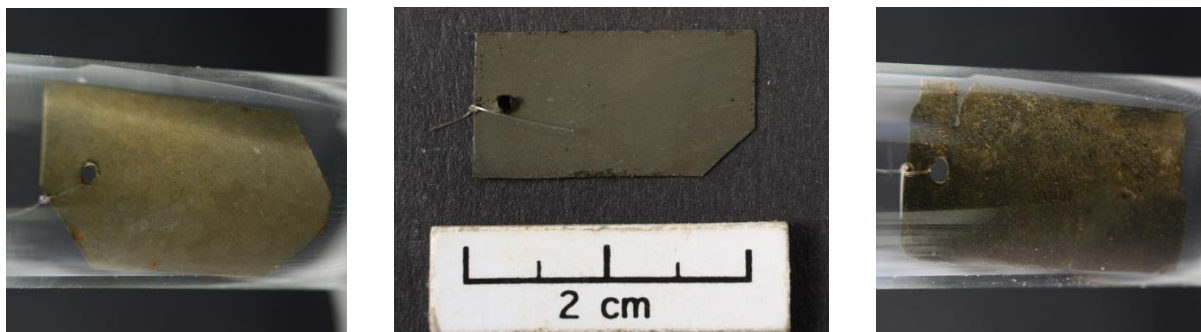


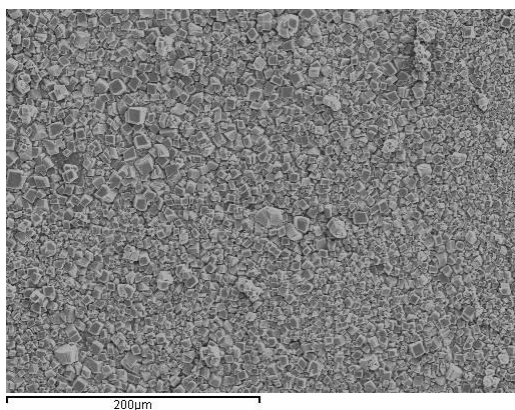
Foto 77, 78 og 79: Jernkupongene benyttet i det første eksperimentet med arkeologisk materiale etter avsluttet eksperiment. Til venstre: den ene rene kupongen i etanol i påvente av å bli delt, støpt i epoksy og analysert i SEM-EDS. I midten: den andre rene kupongen før utfellingsproduktene ble skrapet av og analysert i FT-IR. Til høyre: Den på forhånd korroderte jernkupongen i etanol i påvente av å bli støpt i epoksy og analysert i SEM-EDS



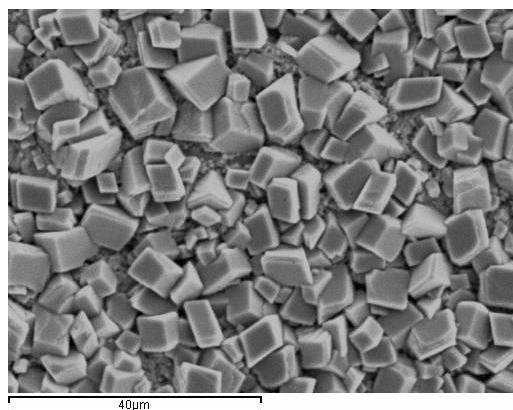
Figur 77: FT-IR-spekter dannet av utfellingsproduktene på jernkupongen i foto 78, etter oppbevaring i sideritt-reaktoren i 6 dager. Spekteret viser de karakteristiske karbonat-båndene ved $1410,80\text{ cm}^{-1}$, $864,58\text{ cm}^{-1}$ og $737,49\text{ cm}^{-1}$, men også bånd ved $2112,03\text{ cm}^{-1}$, $1989,70\text{ cm}^{-1}$ og $1074,70\text{ cm}^{-1}$ også observert i spekteret dannet av utfellingsproduktene på den rene kupongen i det innledende forsøket. Dette indikerer at det i større eller mindre grad er det samme materialet som er felt ut og dermed samsvar ikke bare i materialet men også forsøket i seg selv. Men det er i tillegg observert et bånd ved $667,95\text{ cm}^{-1}$. Dette båndet kan være tilknyttet CO_3^{2-}

i korrosjonsproduktet chucanovitt ved 654 cm^{-1} , et bånd som ikke er assosiert med rent sideritt (Rémazeilles og Refait, 2009: 753-754). Imidlertid er dette båndet i et svært komplekst område av spekteret, hvor båndene i stor grad påvirker hverandre, slik at tolkning kan være vanskelig (Derrick, Stulik og Landry, 1999:94).

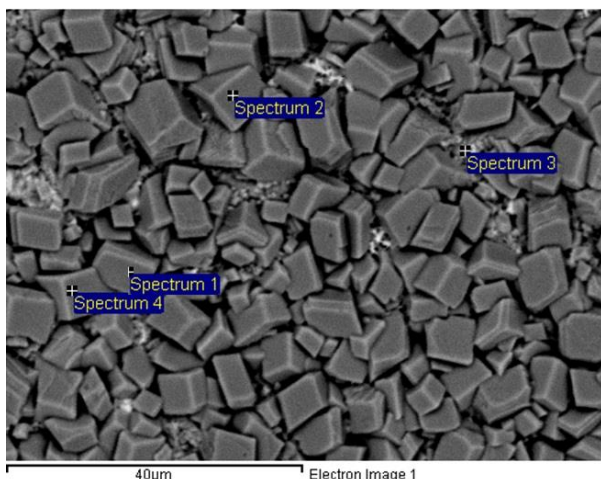
Topografibilder og grunnstoffanalyser av produktene på den rene jernkuponen



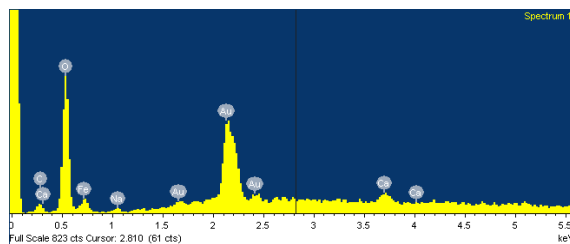
Figur 78: Viser oversiktsbilde av topografien på kupongen i foto 77. Dette laget er tettere og dekker i større grad hele kupongens overflate enn tilfellet var ved det innledende forsøket



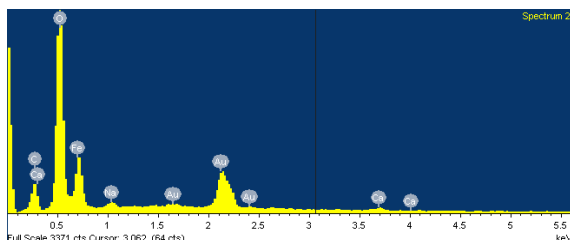
Figur 79: Viser et nærbilde av krystallene i foto 77. Disse krystallene er tydelig mindre enn krystallene i det innledende forsøket



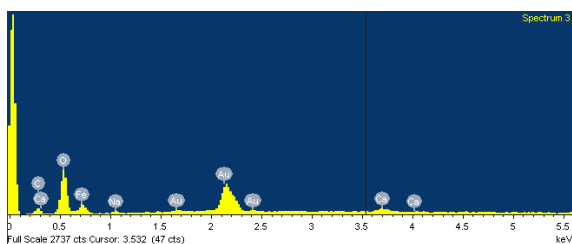
Figur 80: Viser punktene hvor det ble gjort grunnstoffanalyser



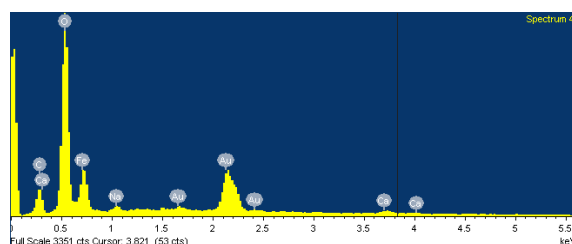
Figur 81: Spektrum 1



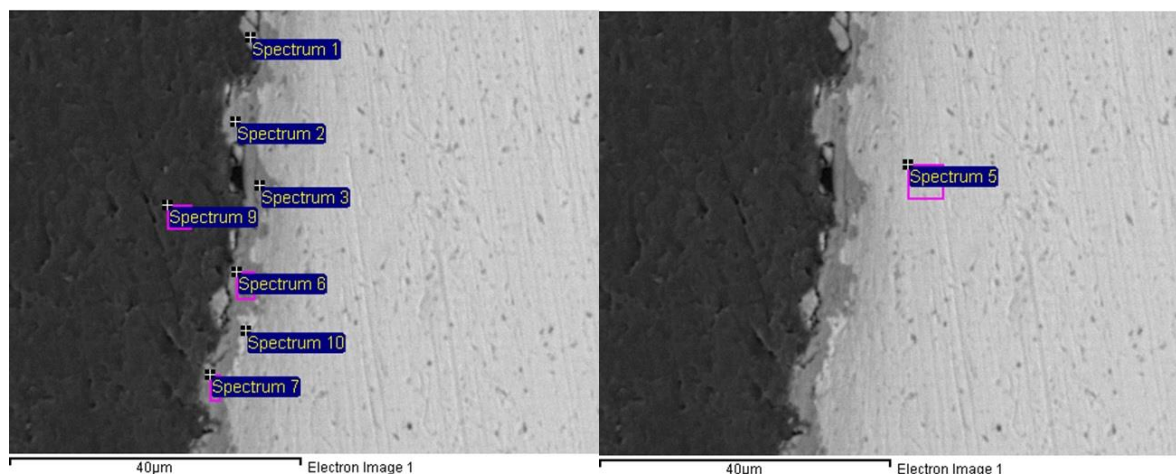
Figur 82: Spektrum 2



Figur 83: Spektrum 3

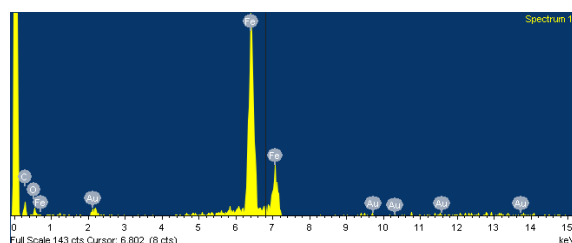


Figur 84: Spektrum 4

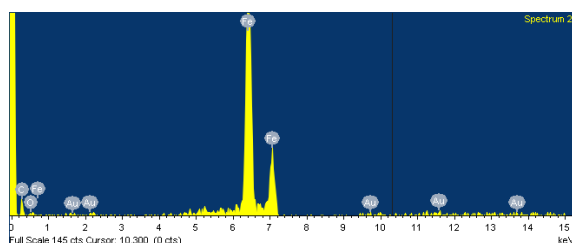


Figur 85: Viser tverrsnittet av den rene jernkuponen hvis topografi er vist i figur 78–79. I tillegg vises områdene og punktene det ble gjort analyse av. Det mørke området til venstre er epoksyen, det lysere området er kupongens metalliske kjerne og områdene mellom disse er utfellingsproduktene

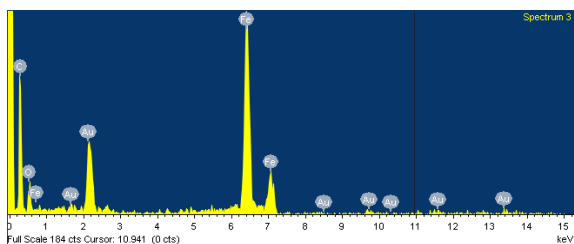
Figur 86: Viser det samme tverrsnittet som figur 85, og området hvor det ble gjort analyse av jernet for referanse



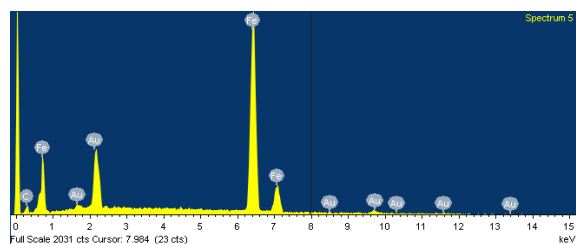
Figur 87: Spektrum 1



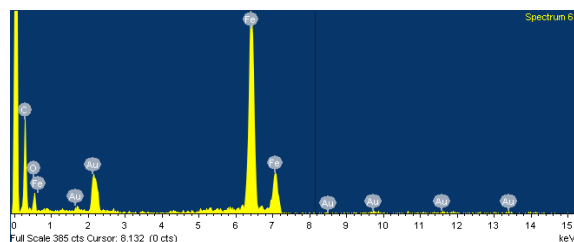
Figur 88: Spektrum 2



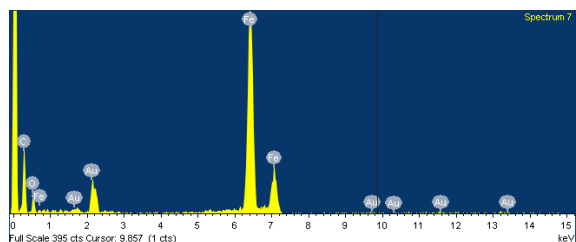
Figur 89: Spektrum 3



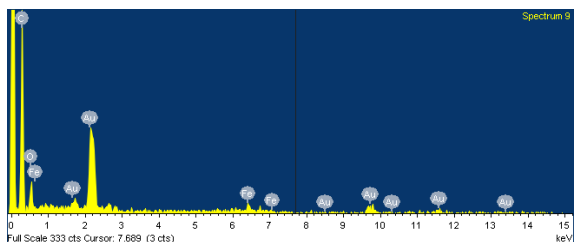
Figur 90: Spektrum 5



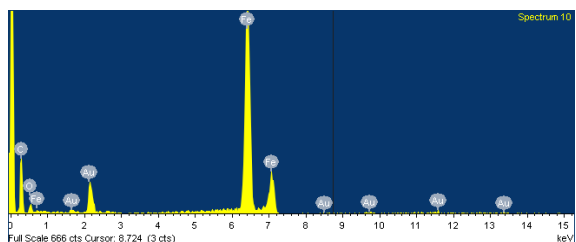
Figur 91: Spektrum 6



Figur 92: Spektrum 7

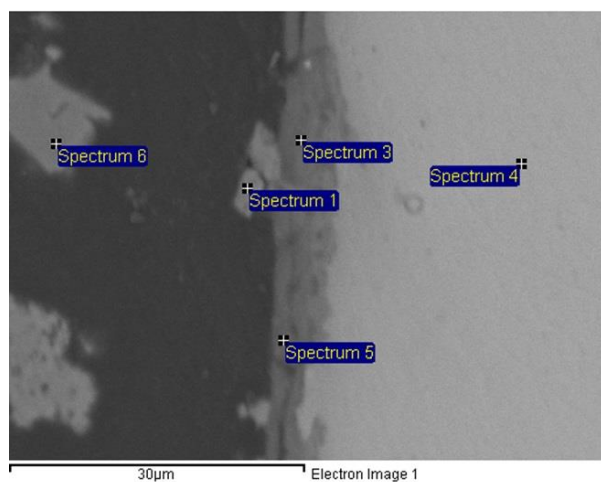


Figur 93: Spektrum 9

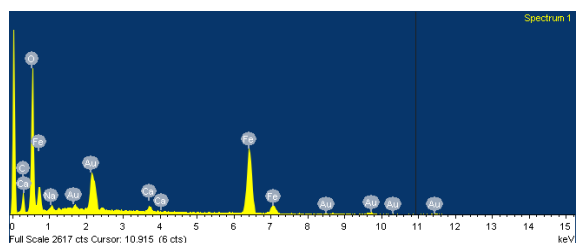


Figur 94: Spektrum 10

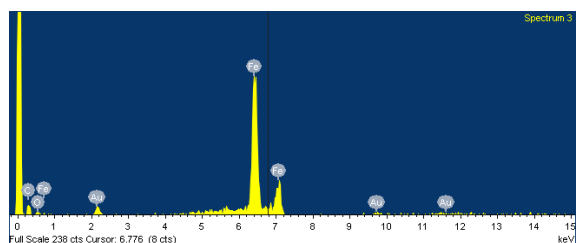
SEM-EDS av den på forhånd korroderte jernkuponen



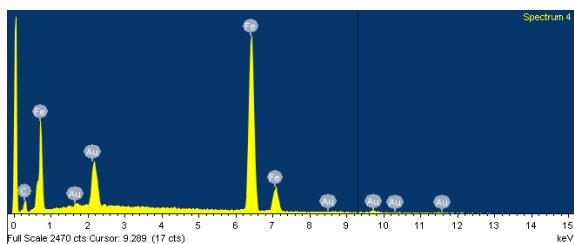
Figur 95: Analyseområdet av den på forhånd korroderte kupongen



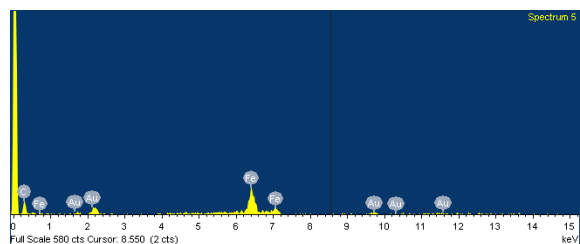
Figur 96: Spektrum 1



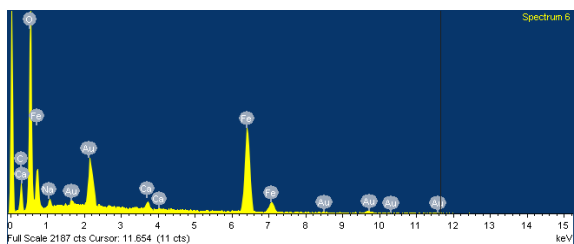
Figur 97: Spektrum 3



Figur 98: Spektrum 4

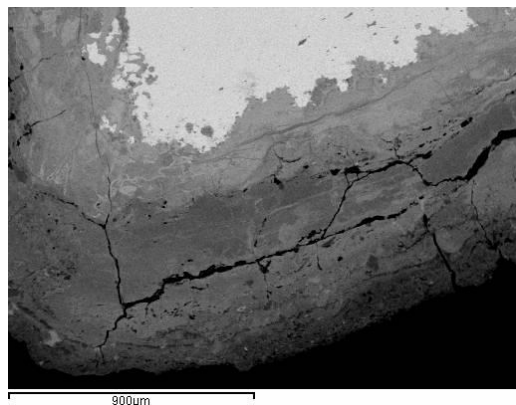


Figur 99: Spektrum 5

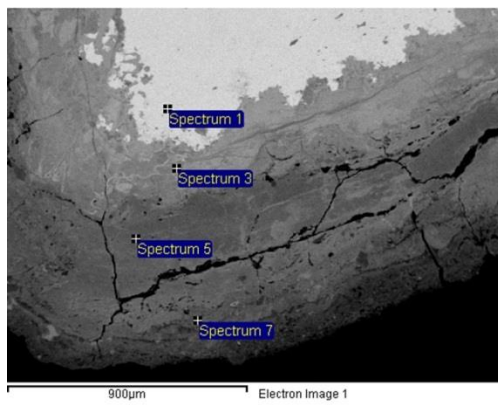


Figur 100: Spektrum 6

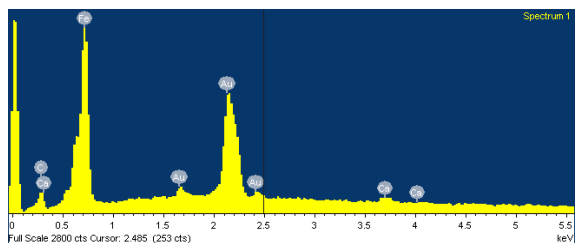
SEM-EDS av tverrsnittet av den delte prøven fra landlig arkeologisk kontekst (F-1035217)



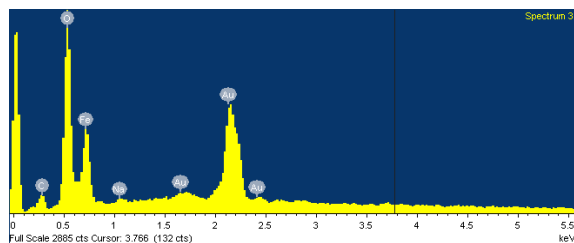
Figur 101: Viser et oversikts bilde av
den delte arkeologiske prøvens
tverrsnitt



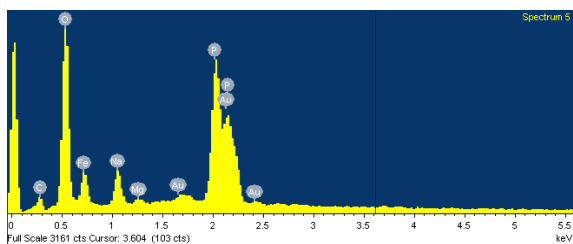
Figur 102: Viser punktene hvor det ble
gjennomført
grunnstoffanalyse



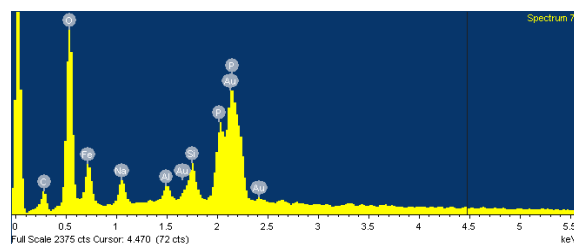
Figur 103: Spektrum 1



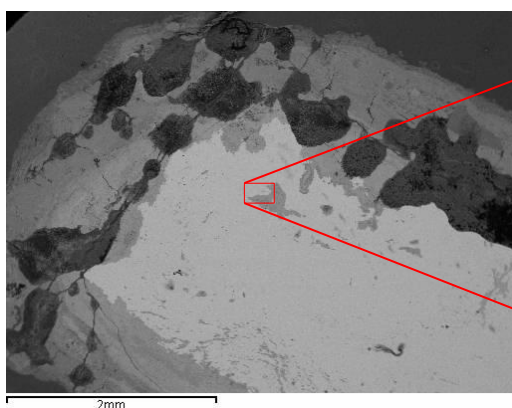
Figur 104: Spektrum 3



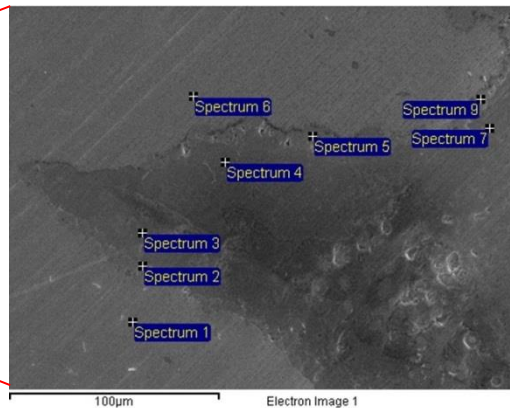
Figur 105: Spektrum 5



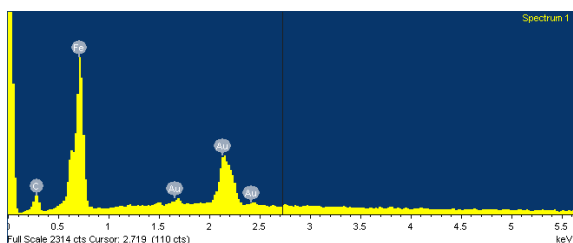
Figur 106: Spektrum 7



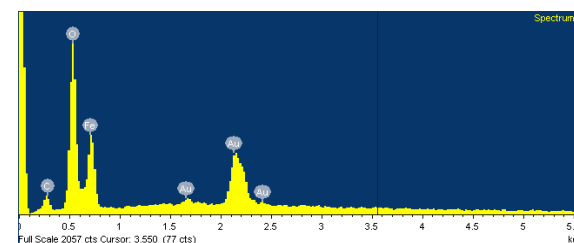
Figur 107: Oversikt over tverrsnittet av den delte arkeologiske prøven fra landlig kontekst, det markerte området er en del av en slaggpore



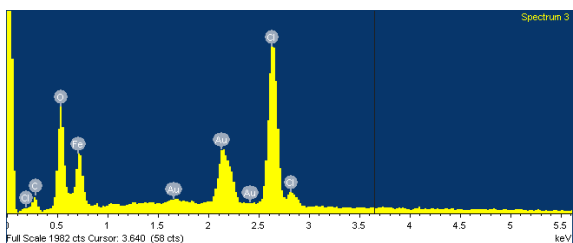
Figur 108: Det markerte området i tverrsnittet hvor det på de markerte punktene ble gjennomført grunnstoffanalyse



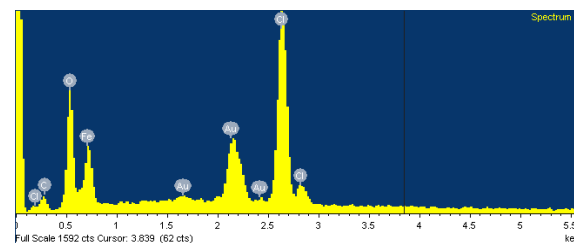
Figur 109: Spektrum 1



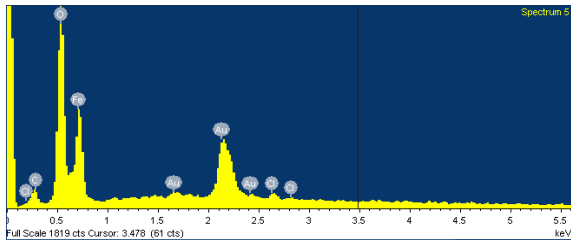
Figur 110: Spektrum 2



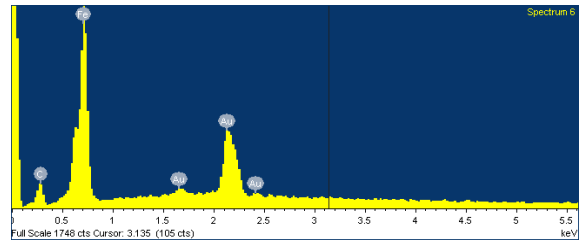
Figur 111: Spektrum 3



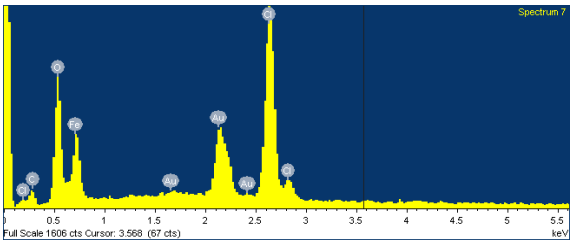
Figur 112: Spektrum 4



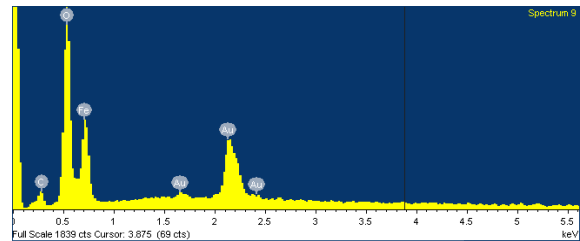
Figur 113: Spektrum 5



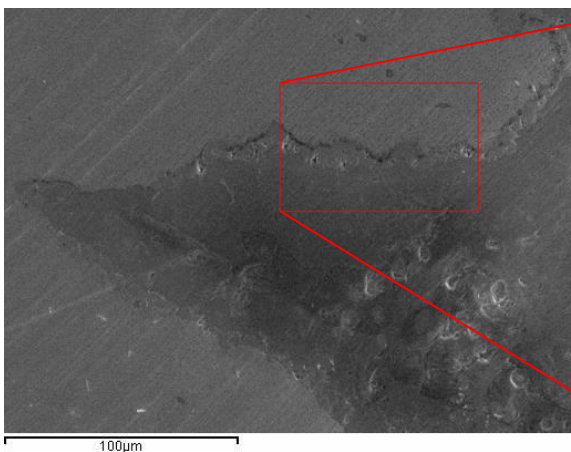
Figur 114: Spektrum 6



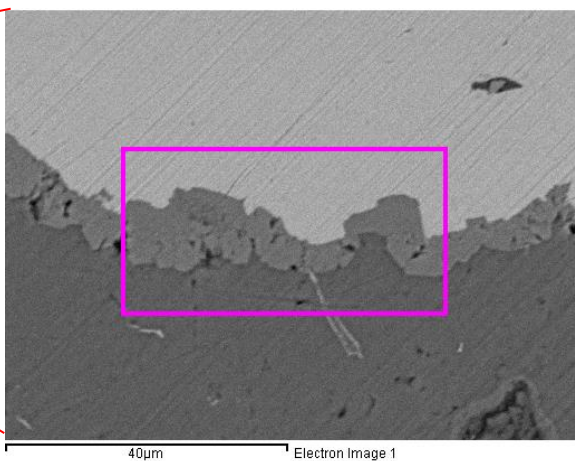
Figur 115: Spektrum 7



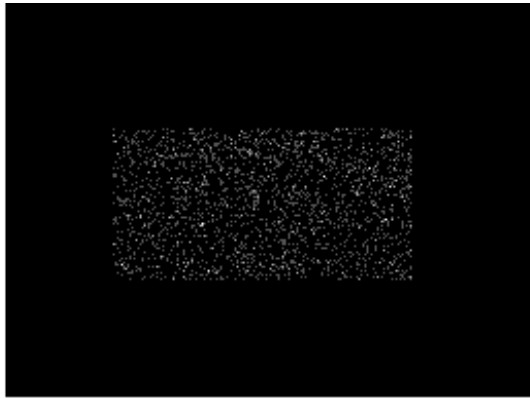
Figur 115: Spektrum 9



Figur 116: Oversikt over den delen av slaggporen i den delte prøven fra landlig arkeologisk kontekst hvor det ble gjennomført analyse av grunnstoffordelingen

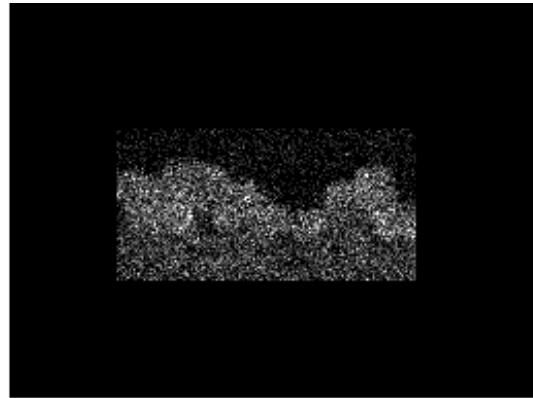


Figur 117: Området av slaggporen hvor det ble gjennomført analyse av grunnstoffordelingen. Gull (Au) vil ikke tas med i noen gjengivelser av etterfølgende grunnstoffordelingsanalysene



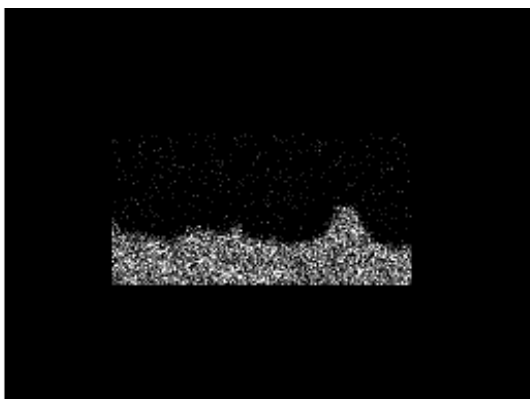
C Ka1_2

Figur 118: Fordelingen av karbon



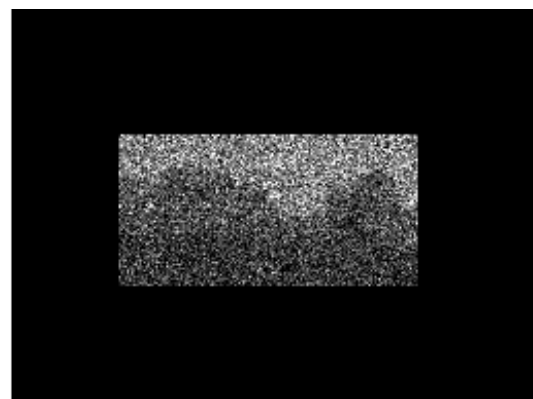
O Ka1

Figur 119: Fordelingen av oksygen



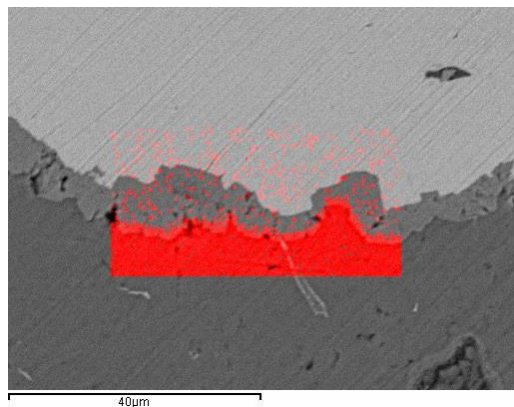
Cl Ka1

Figur 120: Fordeling av klor

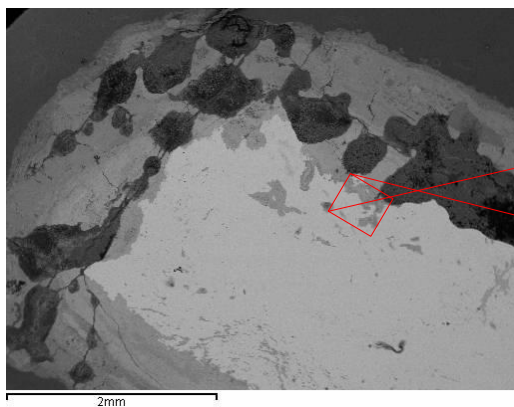


Fe Ka1

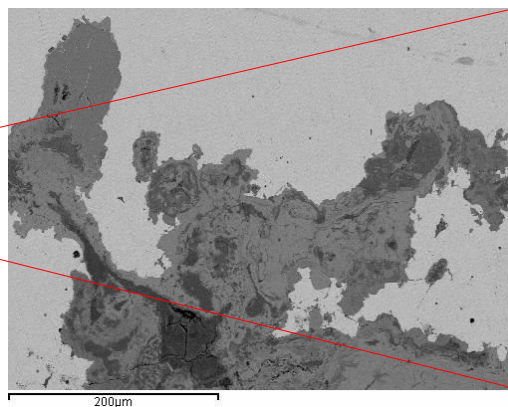
Figur 121: Fordelingen av jern



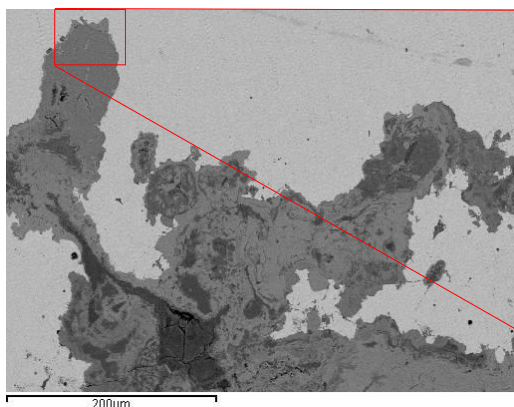
Figur 122: Fordelingen av klor i det analyserte området viser at korrosjonsproduktet ved metalloverflaten i svært liten grad inneholder klor, hvorimot det er en svært stor konsentrasjon i overgangen til korrosjonsproduktet utenfor



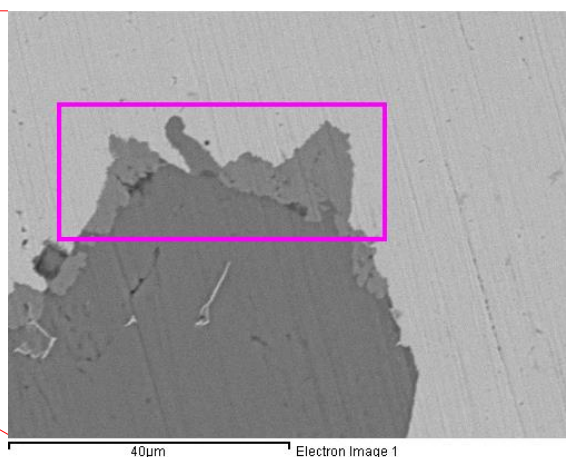
Figur 123: Det samme fenomenet ble gjenfunnet flere steder på den delte prøven fra landlig arkeologisk kontekst



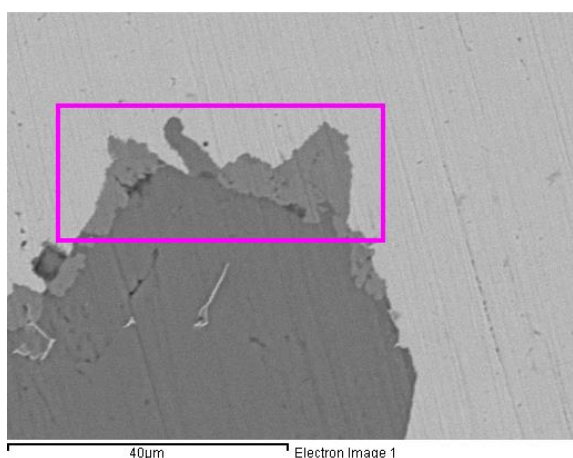
Figur 124: Det markerte området snudd



Figur 125: Oversikt over området det der ble gjennomført analyse av grunnstoffordelingen



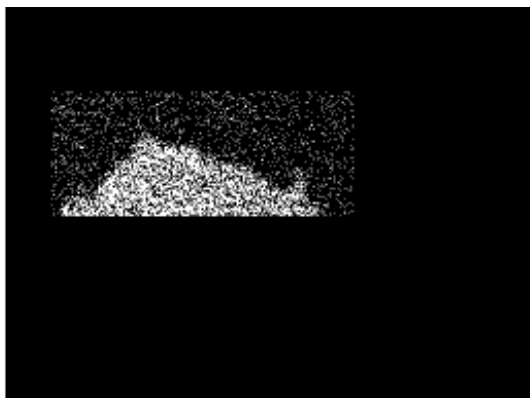
Figur 126: Området hvor det ble gjennomført analyse av grunnstoffordelingen.



Figur 127: Analyseområdet



Figur 128: Fordelingen av oksygen



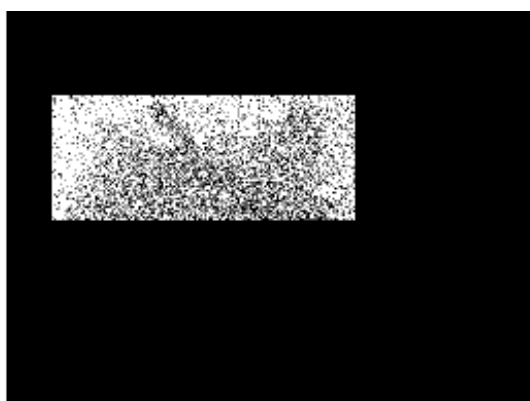
Cl Ka1

Figur 129: Fordelingen av klor



C Ka1_2

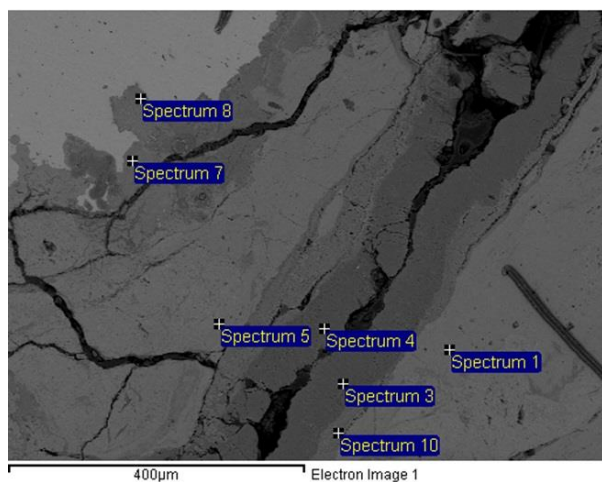
Figur 130: Fordelingen av karbon



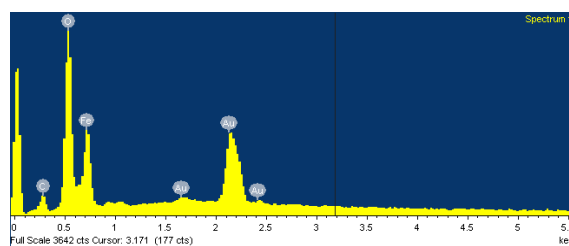
Fe Ka1

Figur 131: Fordelingen av jern

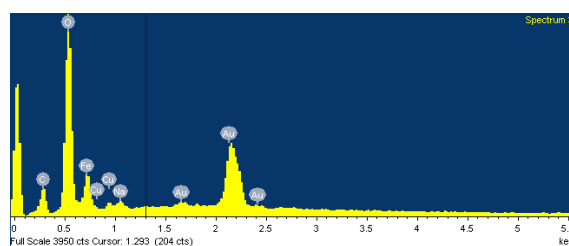
SEM-EDS av den udelte prøven av arkeologisk jern fra landlig kontekst (F-1006651)



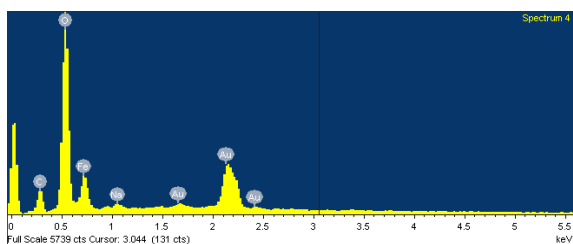
Figur 132: Analyseområdet



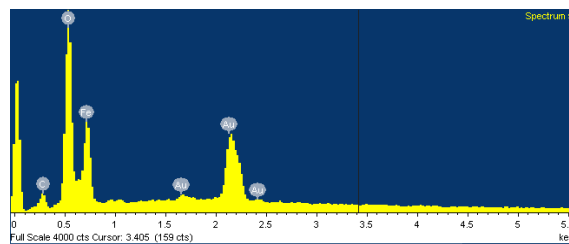
Figur 133: Spektrum 1



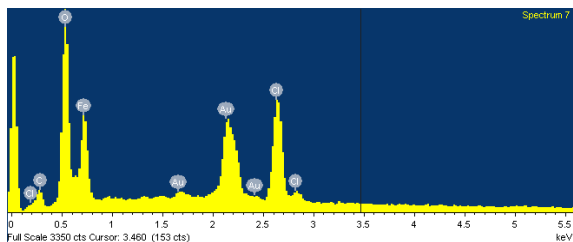
Figur 134: Spektrum 3



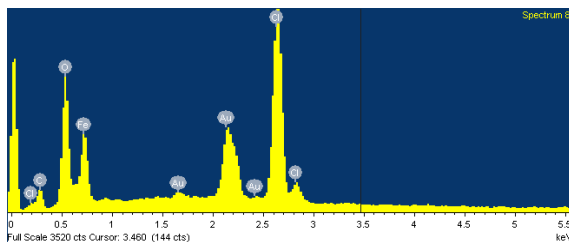
Figur 135: Spektrum 4



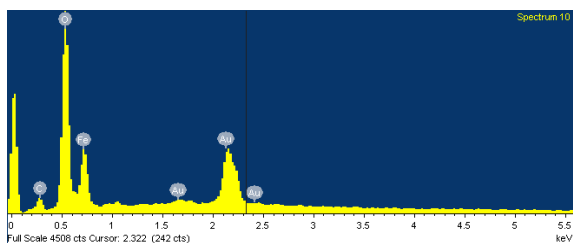
Figur 136: Spektrum 5



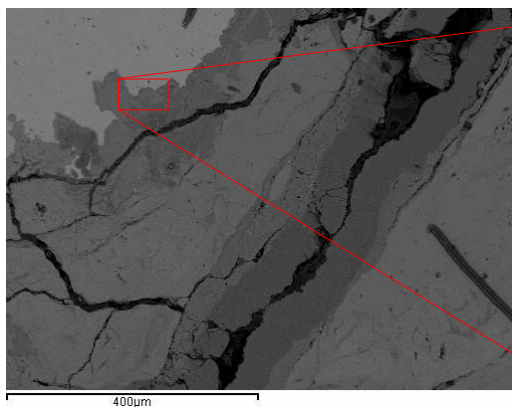
Figur 137: Spektrum 7



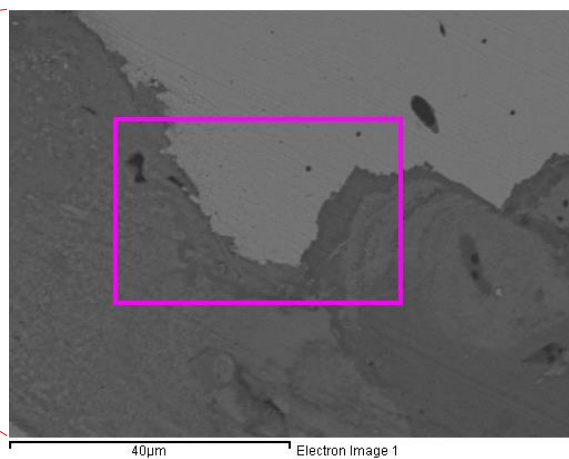
Figur 138: Spektrum 8



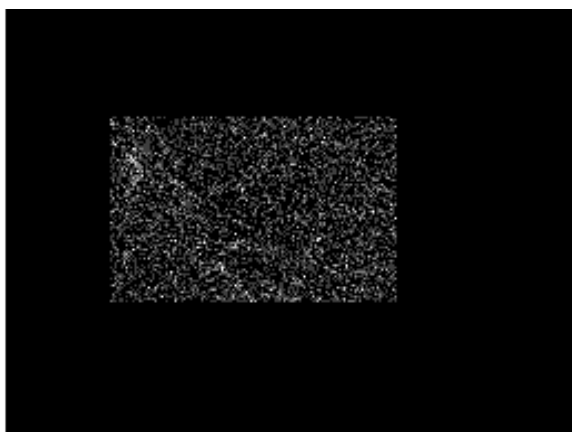
Figur 139: Spektrum 10



Figur 140: Oversikt over et område av tverrsnittet av den udelte arkeologiske prøven fra landlig kontekst

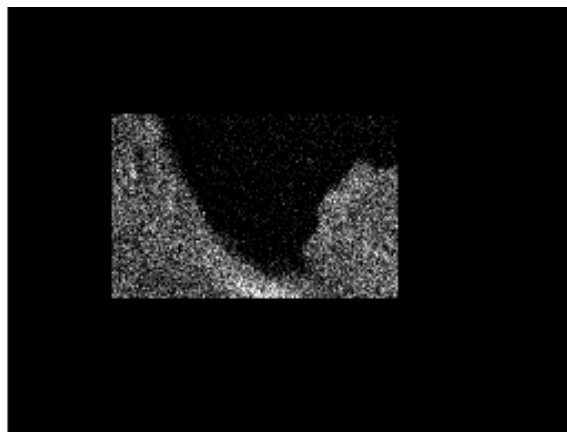


Figur 141: Området av tverrsnittet av den udelte arkeologiske prøven fra landlig kontekst hvor analysen av grunnstoffordelingen ble gjort



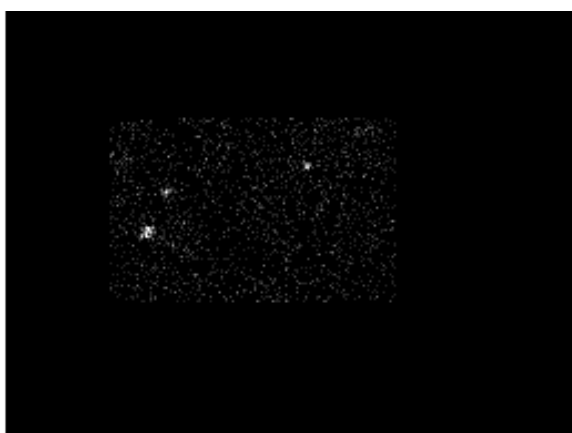
C Ka1_2

Figur 142: Fordelingen av karbon



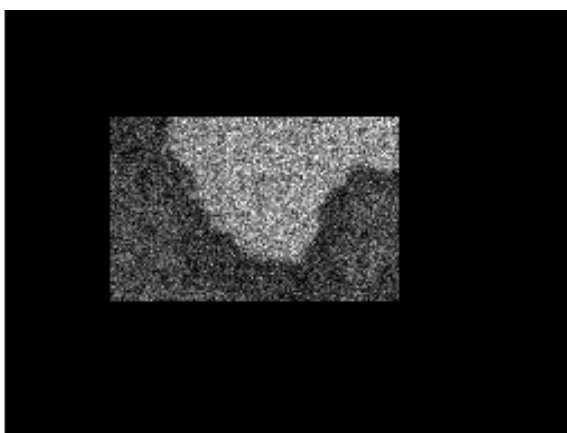
O Ka1

Figur 143: Fordelingen av oksygen



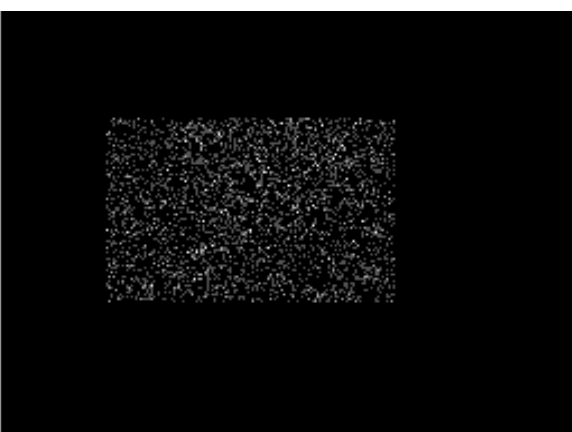
Si Ka1

Figur 144: Fordelingen av silikon



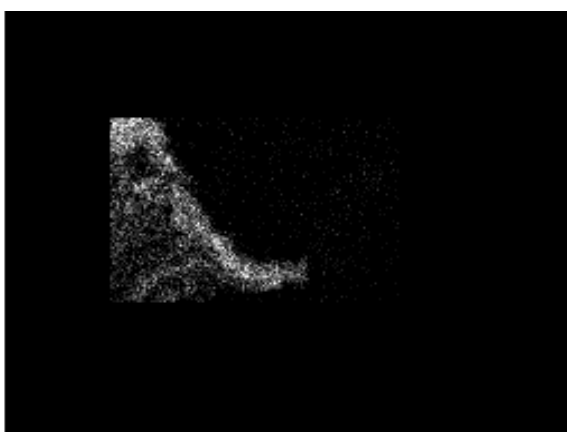
Fe Ka1

Figur 145: Fordelingen av jern



Cu Ka1

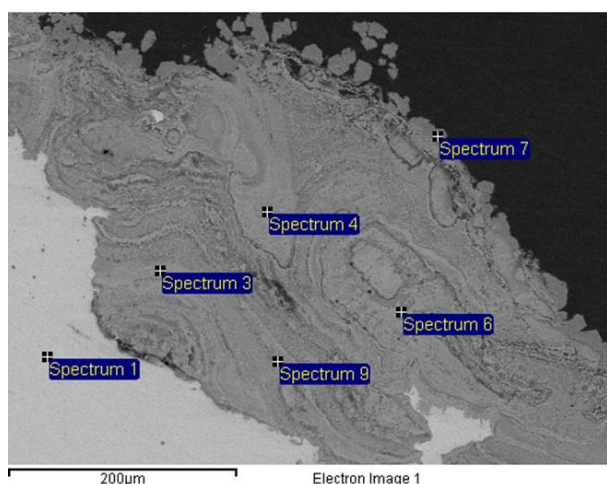
Figur 146: Fordelingen av kobber



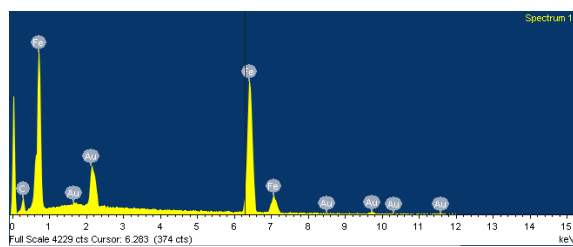
Cl Ka1

Figur 147: Fordelingen av klor

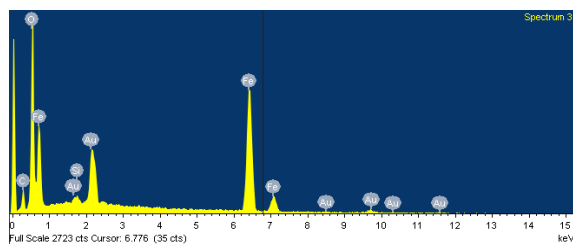
SEM-EDS av tverrsnittet av den marin-arkeologiske prøven (Løkke#2)



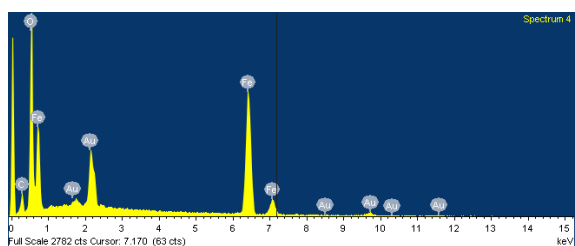
Figur 148: Analyseområde (spektrum 2 og 8 er henholdsvis jernet og epoksyen)



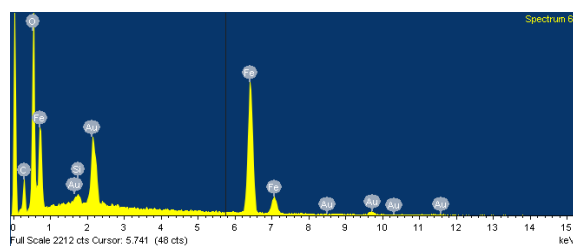
Figur 149: Spektrum 1



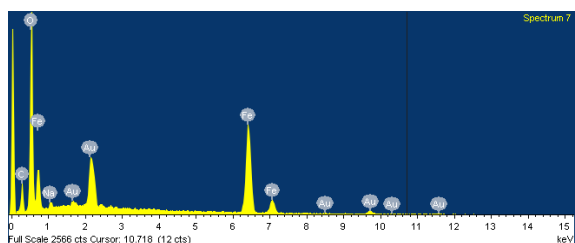
Figur 150: Spektrum 3



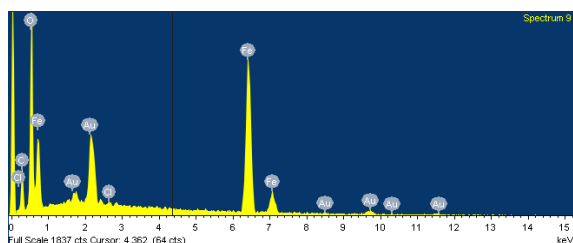
Figur 151: Spektrum 4



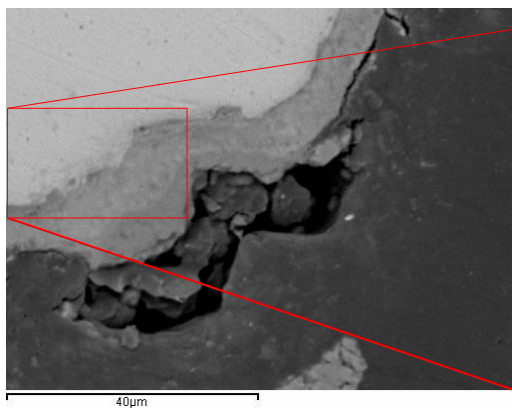
Figur 152: Spektrum 6



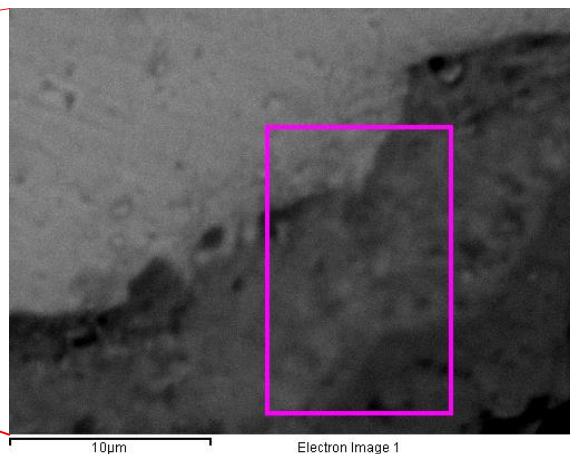
Figur 153: Spektrum 7



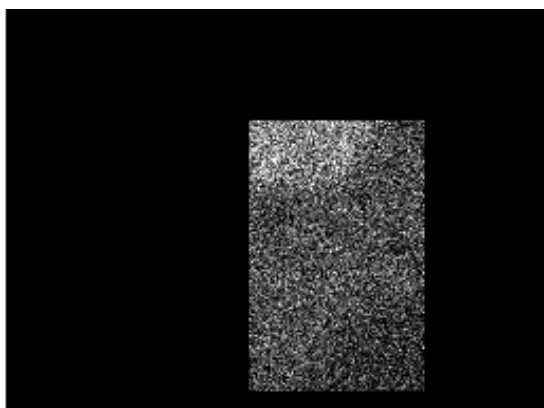
Figur 154: Spektrum 9



Figur 155: Oversikt over et område av tverrsnittet av prøven fra marin-arkeologiske kontekst

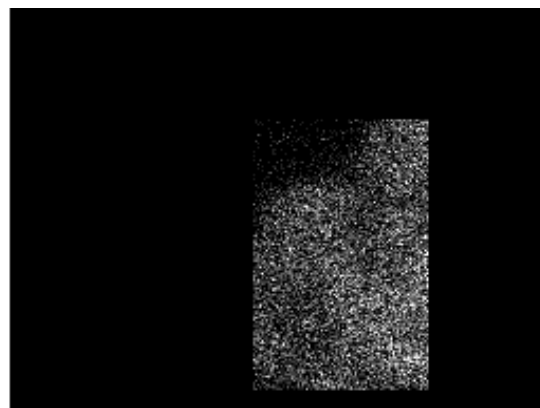


Figur 156: Området av tverrsnittet av den marin-arkeologiske prøven hvor analysen av grunnstoffordelingen ble gjort



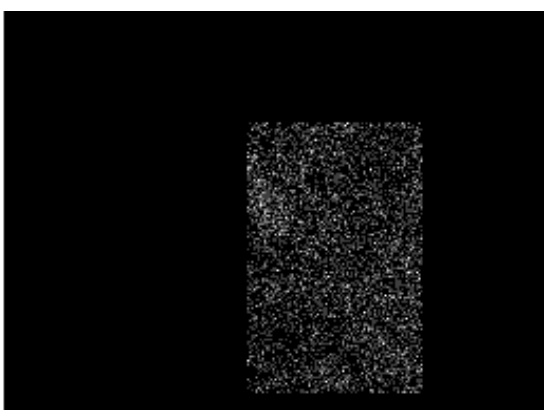
Fe Ka1

Figur 157: Fordelingen av jern



O Ka1

Figur 158: Fordelingen av oksygen



C Ka1 2

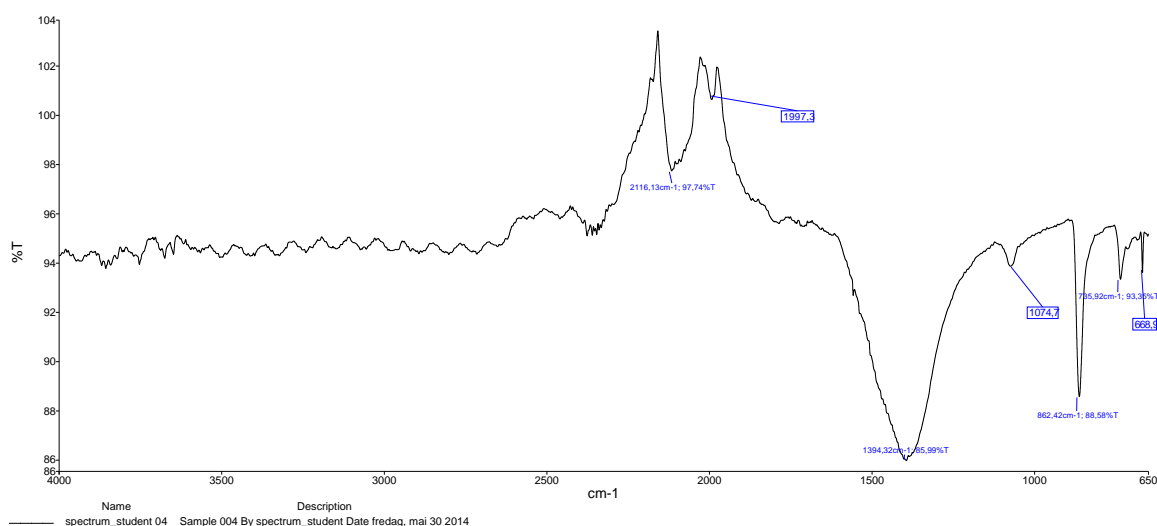
Figur 159: Fordelingen av karbon

Vedlegg 8: Andre forsøk med arkeologisk materiale (9 dager)

Jernkupongene



Foto 80, 81 og 82: Jernkupongene benyttet i forsøket, her etter avsluttet forsøk. Til venstre og i midten ses de to kupongene som var rene ved forsøkets start. Disse har i likhet med kupongene fra det første forsøket med arkeologisk materiale blitt dekket med et brungrønt utfellingsprodukt. Imidlertid ses enkelte områder hvor korrosjonsproduktene var mørkere og enkelte sorte prikker. Til høyre ses kupongen som var korrodert allerede før forsøkets start. På denne ses et mye mørkere og grovere brungrønt korrosjonsprodukt, hvilket er svært likt med resultatet fra det første forsøket



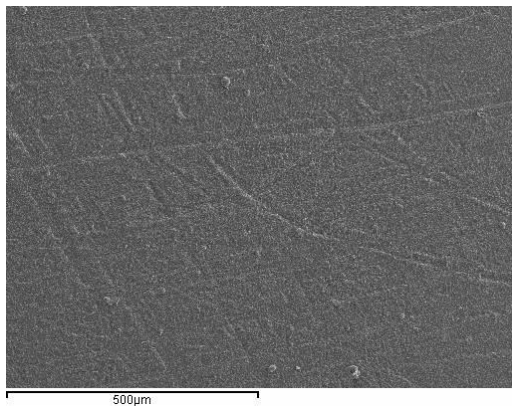
Figur 160: FT-IR-spekteret dannet av korrosjonsproduktene utfelt på jernkupongen i foto x.

Her ses de samme båndene ved $2116,13 \text{ cm}^{-1}$, $1997,3 \text{ cm}^{-1}$, $1394,32 \text{ cm}^{-1}$, $1074,7 \text{ cm}^{-1}$, $862,42 \text{ cm}^{-1}$, $735,92 \text{ cm}^{-1}$ og $668,9 \text{ cm}^{-1}$ som er observert i spekteret dannet av utfellingsproduktene ved det første forsøket med arkeologisk materiale.

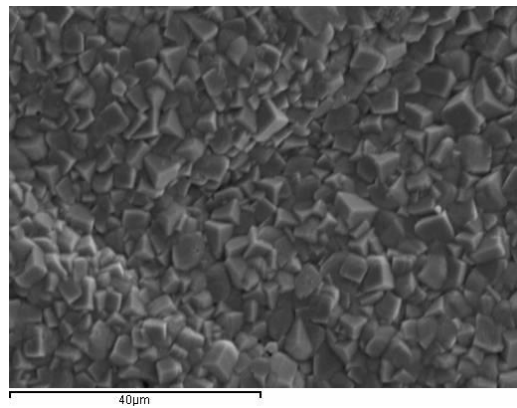
Spektrene er i tillegg sammenliknbart like og det antas at produktene det er gjort

analyse av i større grad består av det samme. Likevel er noen av båndenes intensitet litt ulike

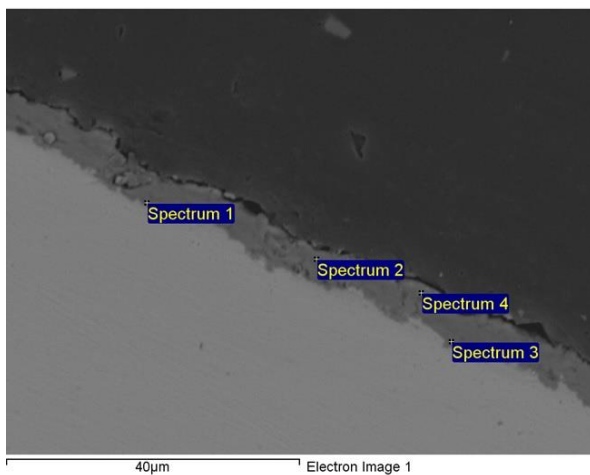
SEM-EDS av topografi og tverrsnitt av den rene og på forhånd korroderte jernkuponen



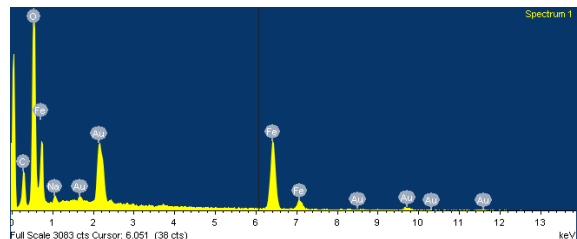
Figur 161: Viser oversiktsbilde av topografien på den rene jernkuponen, hvor riper etter forberedelsen kan observeres.



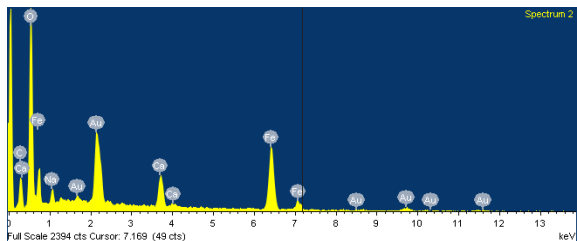
Figur 162: Viser nærbilde av krystallene dannet på overflaten. Disse er generelt mindre enn fra de øvrige forsøkene, noen er litt smalere enn andre og de danner et tilsynelatende tett lag.



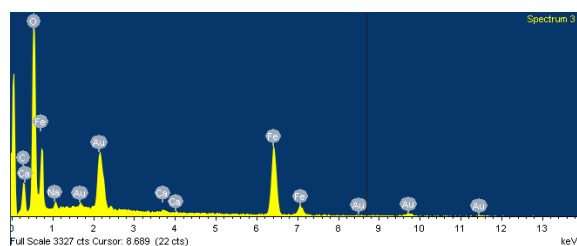
Figur 163: Analyseområdet i tverrsnittet av den rene jernkuponen



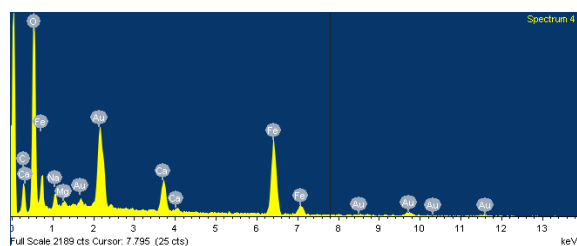
Figur 164: Spektrum 1



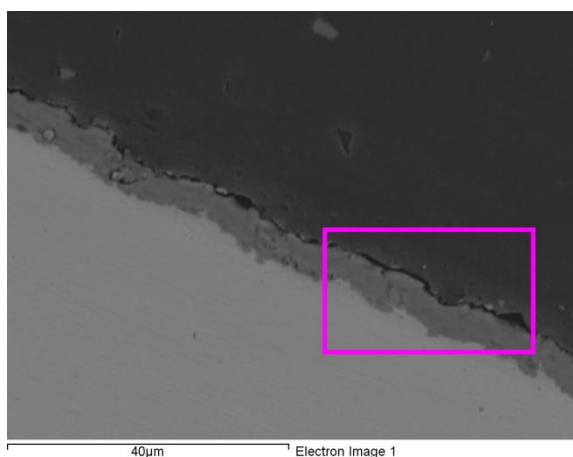
Figur 165: Spektrum 2



Figur 166: Spektrum 3



Figur 167: Spektrum 4



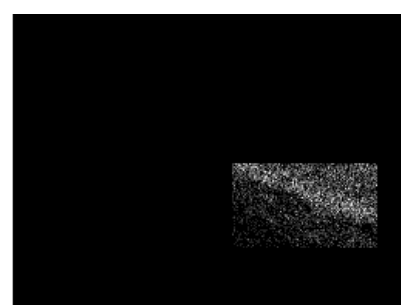
Figur 168: Området av den rene jernkuponen hvor det ble gjennomført grunnstoffordelingsanalyse



Na Ka1 2

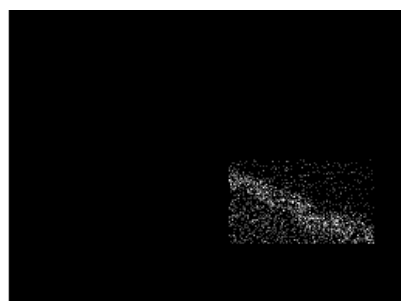


Cl Ka1

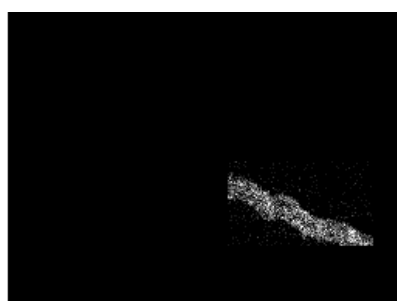


C Ka1 2

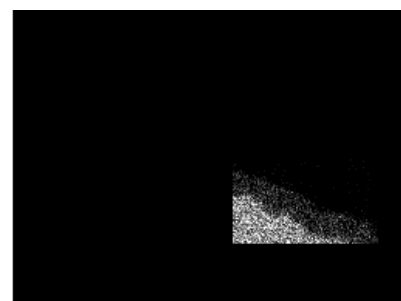
Figur 169–171: Henholdsvis fordelingen av natrium, klor og karbon i det analyserte området



Ca Ka1



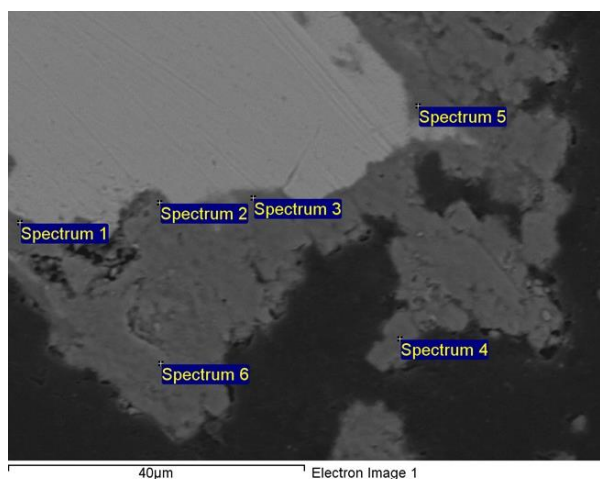
O Ka1



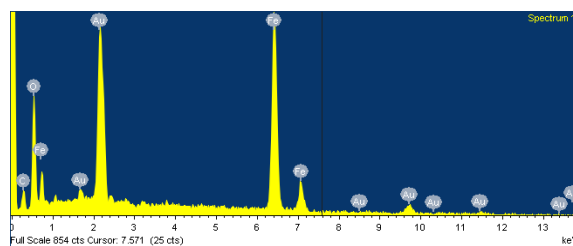
Fe Ka1

Figur 172–174: Henholdsvis fordelingen av kalsium, oksygen og jern i det analyserte området

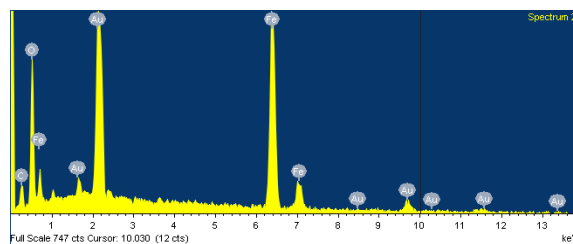
SEM-EDS av den på forhånd korroderte jernkuponen



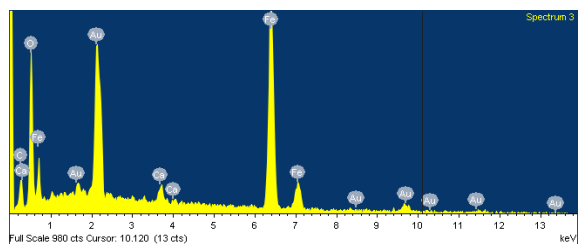
Figur 175: Analyseområdet av den på forhånd korroderte kupongen



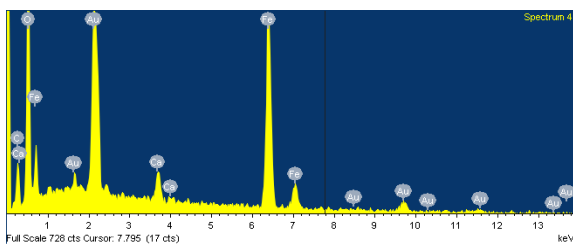
Figur 176: Spektrum 1



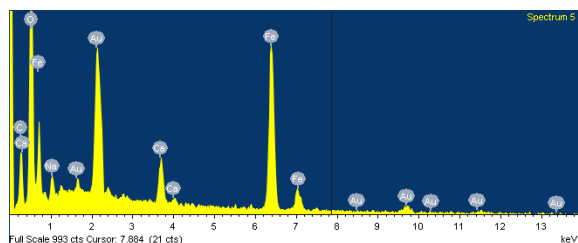
Figur 177: Spektrum 2



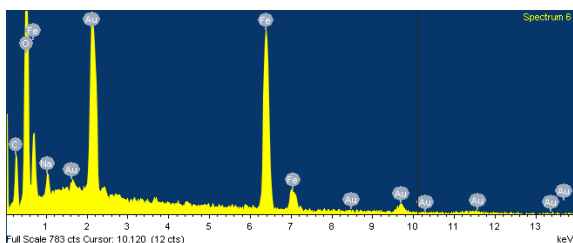
Figur 178: Spektrum 3



Figur 179: Spektrum 4

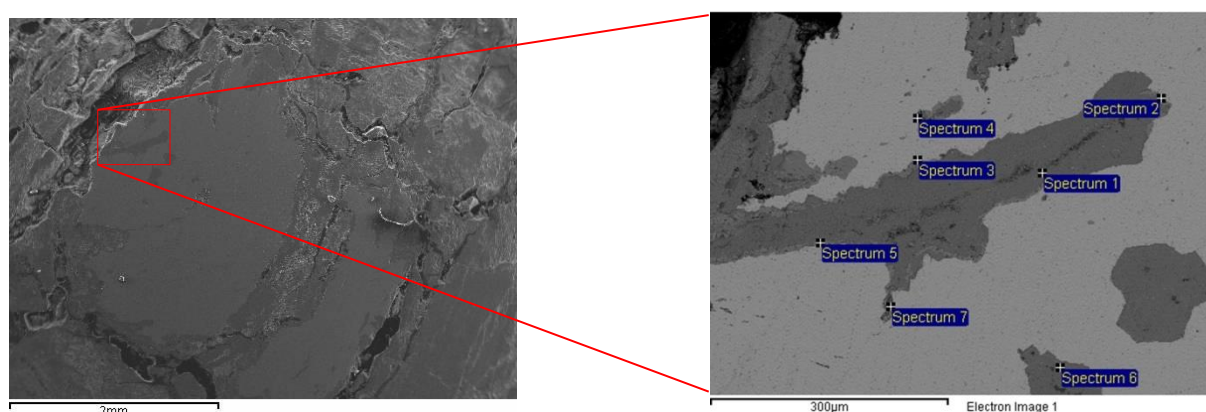


Figur 180: Spektrum 5

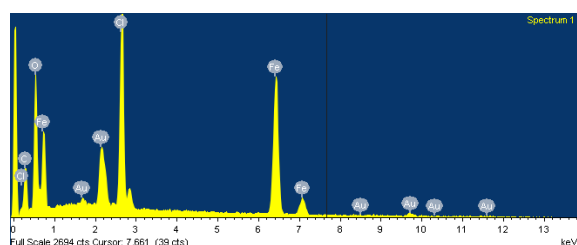


Figur 181: Spektrum 6

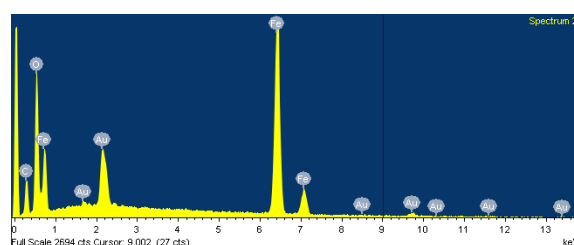
SEM-EDS-analyse av den delte landlige arkeologiske prøven (C – 36375)



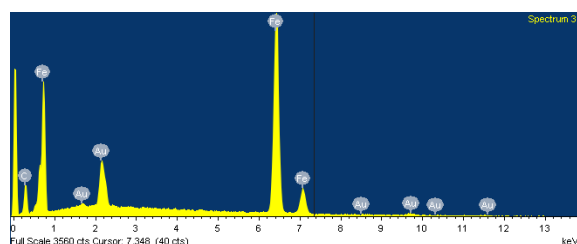
Figur 182 og 183: Viser henholdsvis et oversiktsbilde og et nærbilde av det analyserte området på den delte arkeologiske prøven (C – 36375) fra landlig arkeologisk kontekst



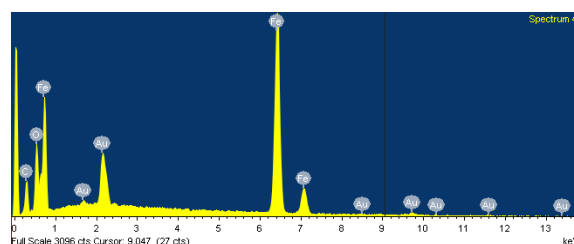
Figur 184: Spektrum 1



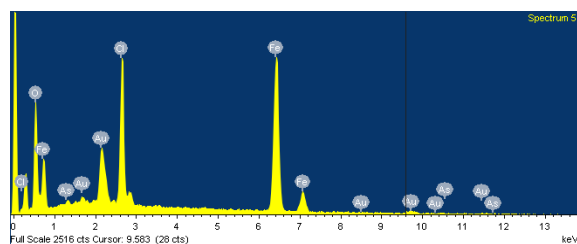
Figur 185: Spektrum 2



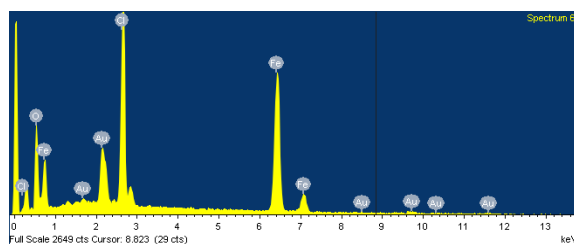
Figur 186: Spektrum 3



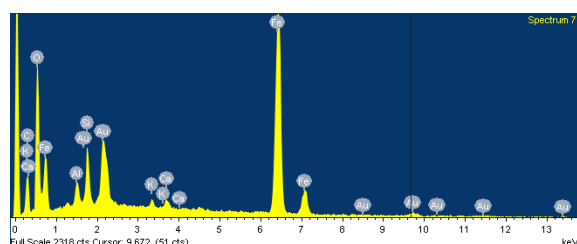
Figur 187: Spektrum 4



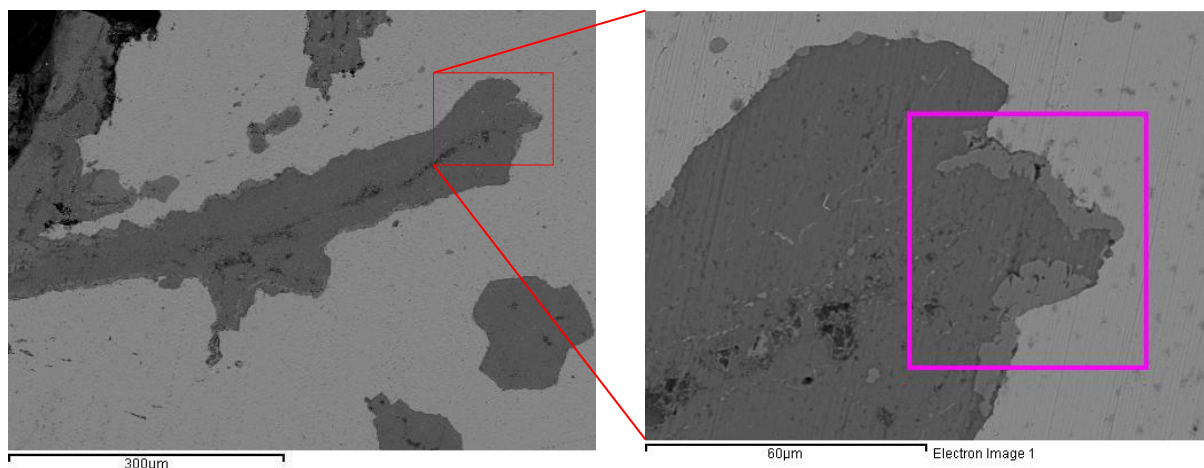
Figur 188: Spektrum 5



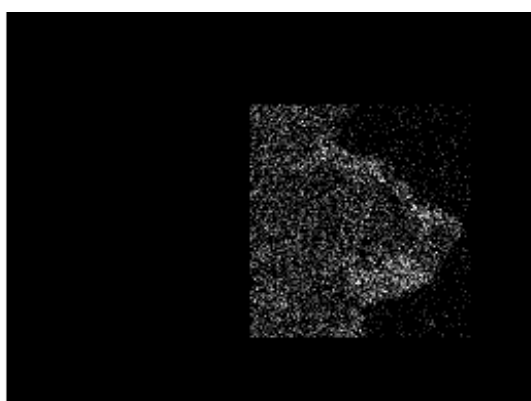
Figur 189: Spektrum 6



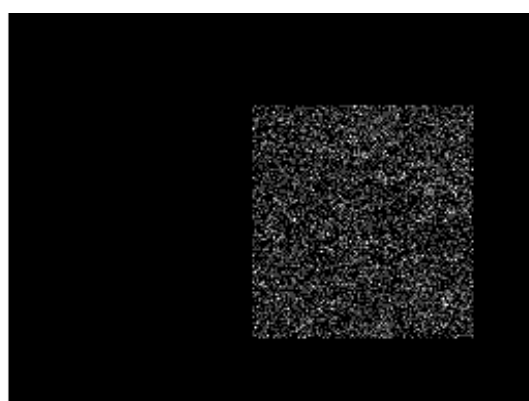
Figur 190: Spektrum 7



Figur 191–192: Viser henholdsvis et oversiktsbilde og et nærbilde av det analyserte området på den delte arkeologiske prøven (C – 36375) fra landlig arkeologisk kontekst hvor det ble gjennomført en grunnstoffordelingsanalyse

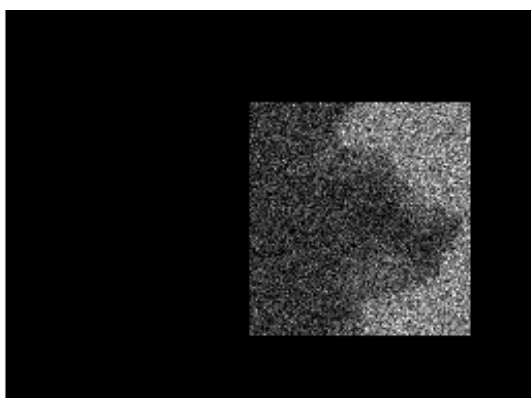


O Ka1

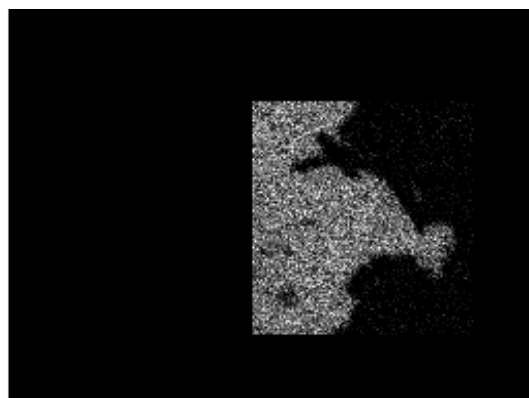


C Ka1 2

Figur 193 og 194: Henholdsvis fordelingen av oksygen og karbon i det analyserte området



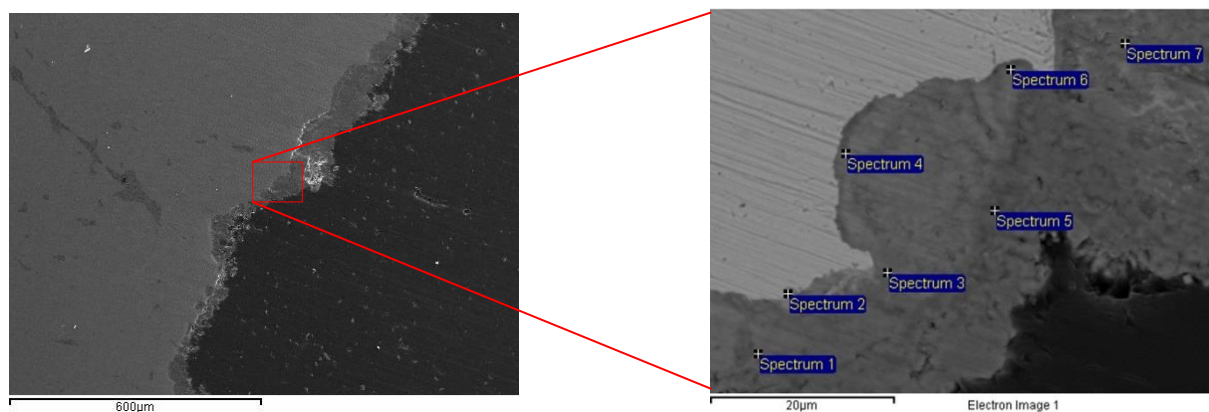
Fe Ka1



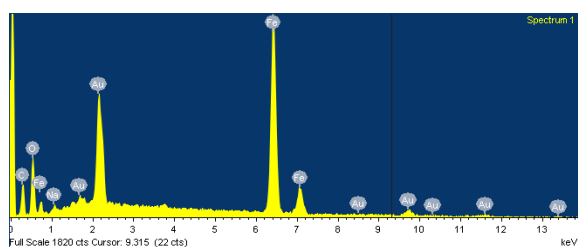
Cl Ka1

Figur 195 og 196: Henholdsvis fordelingen av jern og klor i det analyserte området

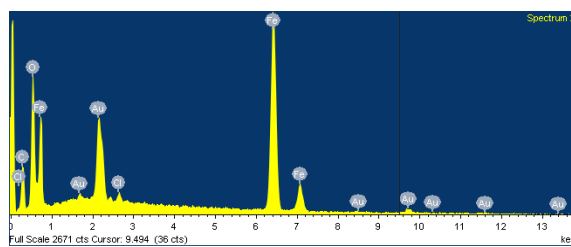
SEM-EDS-analyse av den delte marinarkeologiske prøven (Løkke#1)



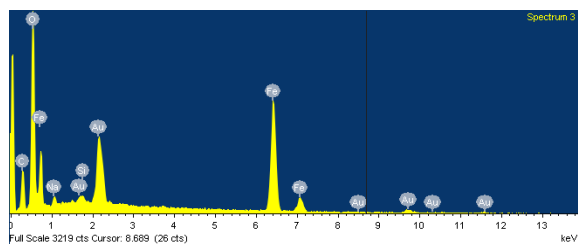
Figur 197–198: Viser henholdsvis et oversiktsbilde og et nærbilde av det analyserte området på den marinarkeologiske prøven (Løkke#1)



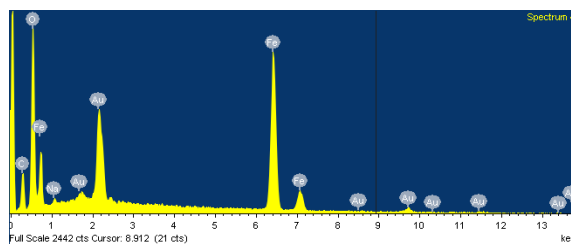
Figur 199: Spektrum 1



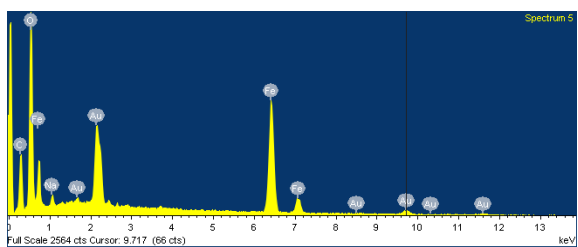
Figur 200: Spektrum 2



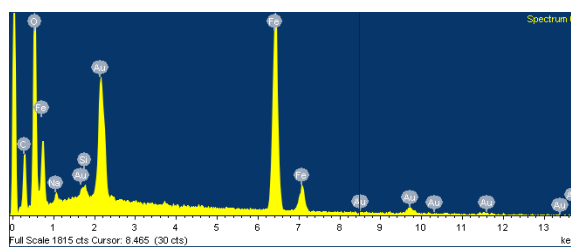
Figur 201: Spektrum 3



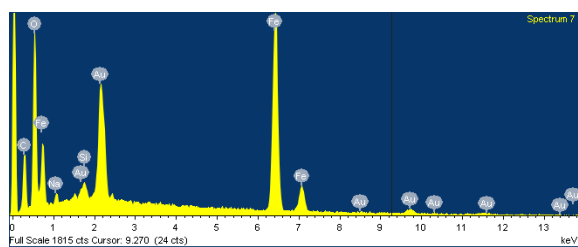
Figur 202: Spektrum 4



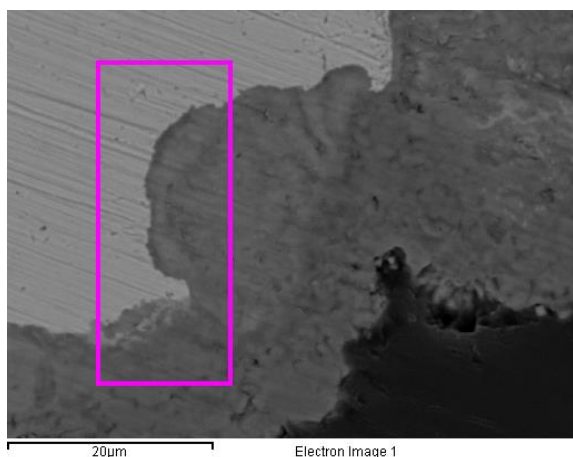
Figur 203: Spektrum 5



Figur 204: Spektrum 6



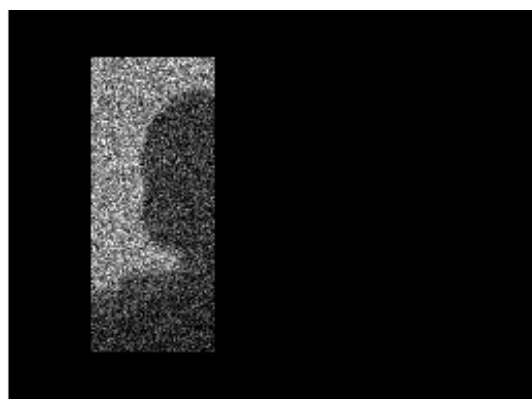
Figur 205: Spektrum 7



Figur 206: Området av den marinarkeologiske prøven hvor det ble foretatt grunnstofffordelingsanalyse

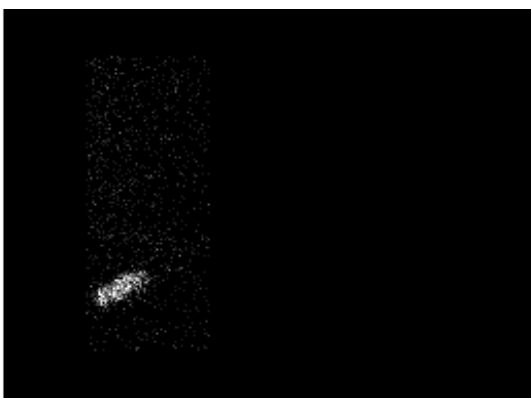


O Ka1

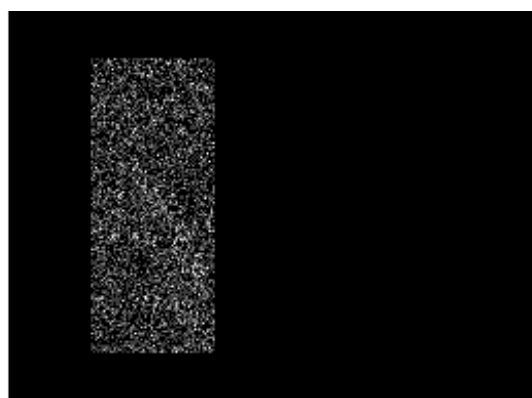


Fe Ka1

Figur 207 og 208: Henholdsvis fordelingen av oksygen og jern i det analyserte området



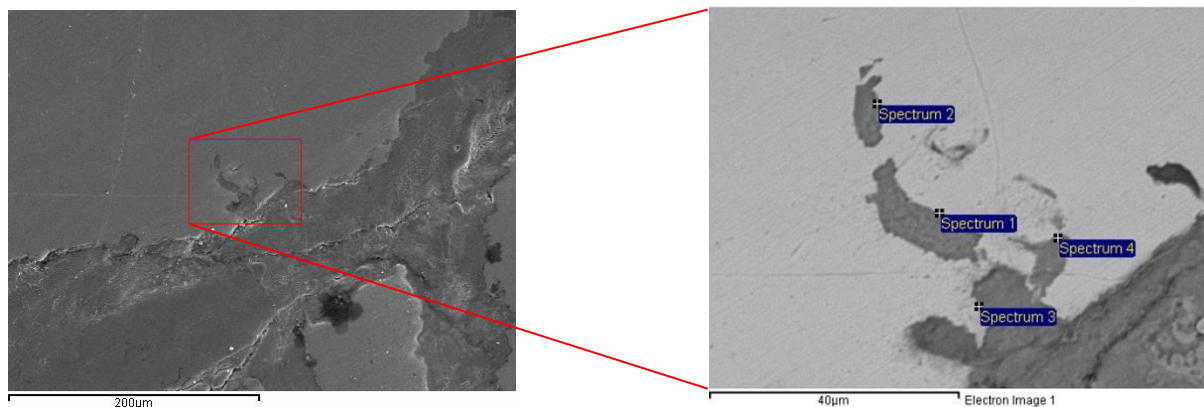
Cl Ka1



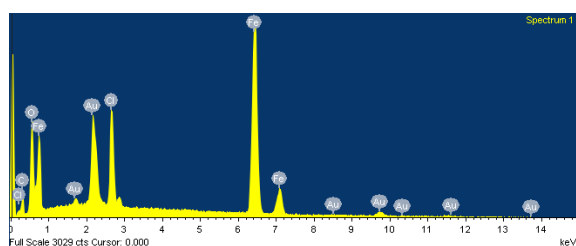
C Ka1_2

Figur 209 og 210: Henholdsvis fordelingen av klor og karbon i det analyserte området

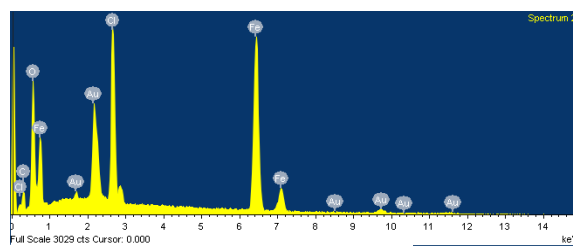
SEM-EDS-analyse av den ene hele arkeologiske prøven fra landlig kontekst (F – 1008503)



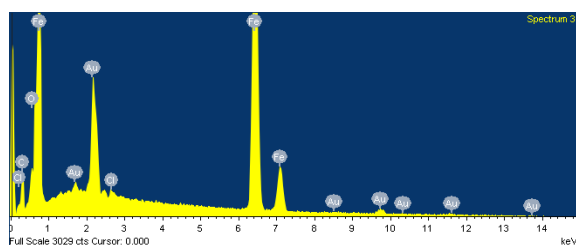
Figur 211–212: Viser henholdsvis et oversiktsbilde og et nærbilde av det analyserte området på den ene hele arkeologiske prøven fra landlig kontekst (F - 1008503)



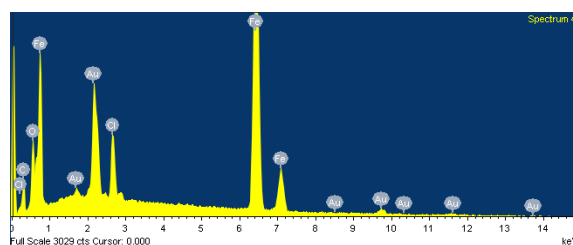
Figur 213: Spektrum 1



Figur 214: Spektrum 2

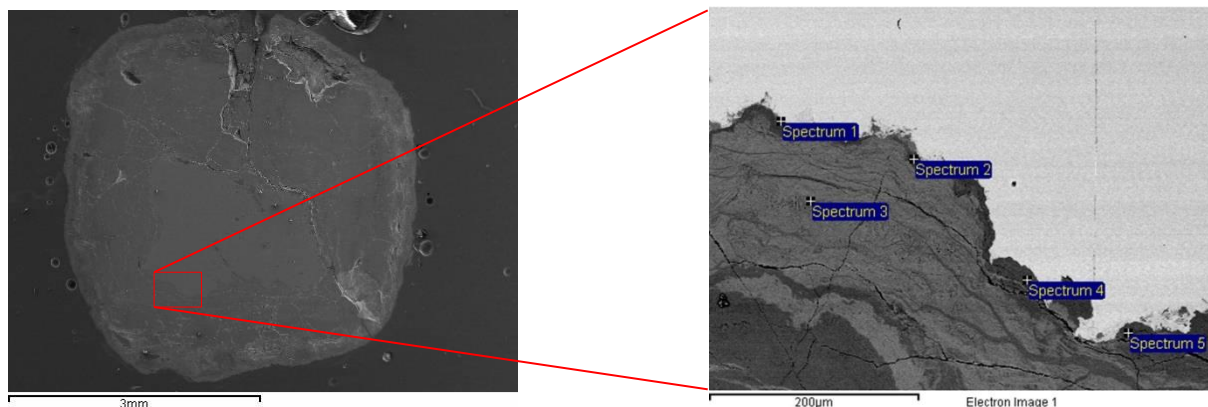


Figur 215: Spektrum 3

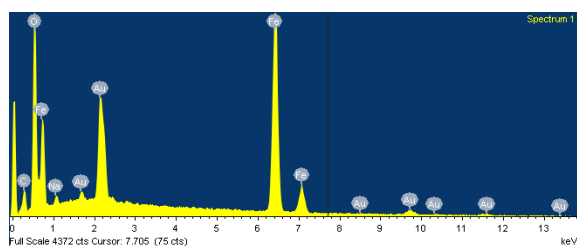


Figur 216: Spektrum 4

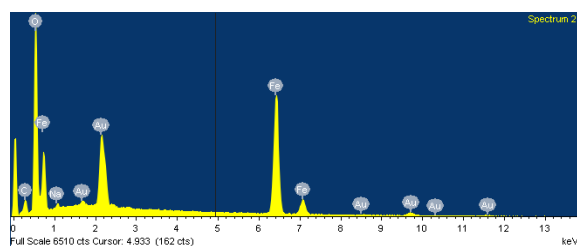
SEM-EDS-analyse av den ene hele arkeologiske prøven fra landlig kontekst (F – 1007688)



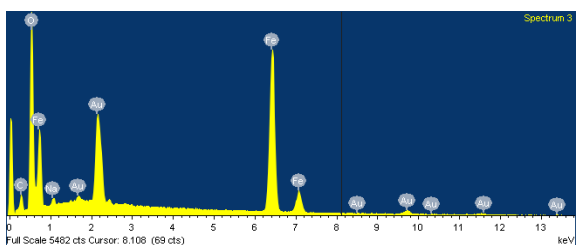
Figur 217–218: Viser henholdsvis et oversiktsbilde og et nærbilde av det analyserte området på den andre hele arkeologiske prøven fra landlig kontekst (F – 1007688)



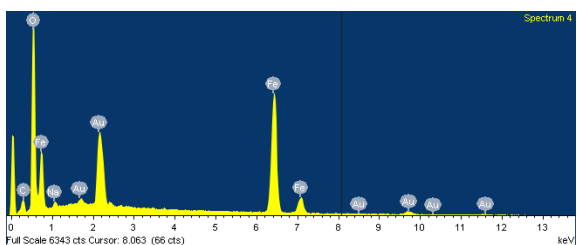
Figur 219: Spektrum 1



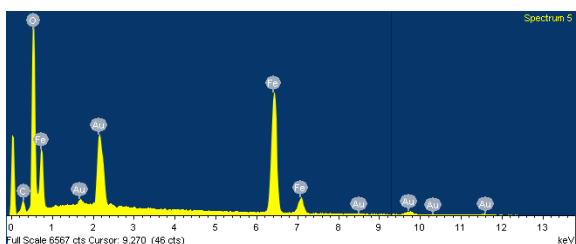
Figur 220: Spektrum 2



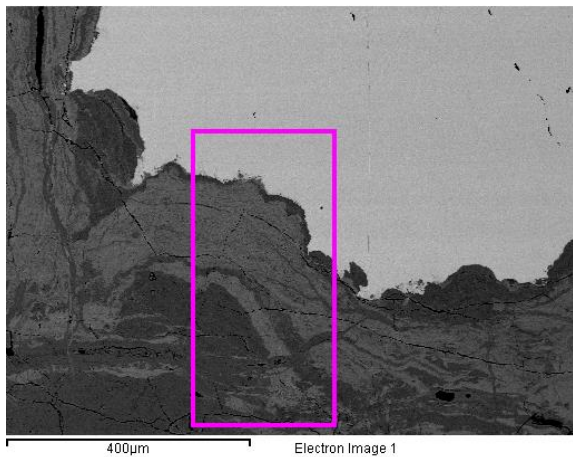
Figur 221: Spektrum 3



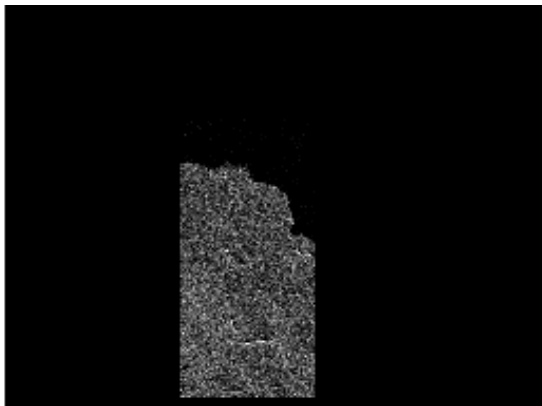
Figur 222: Spektrum 4



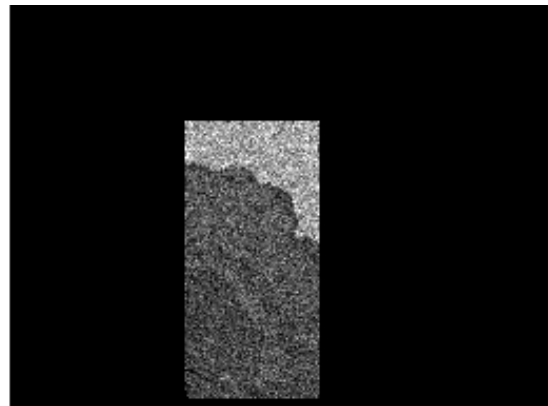
Figur 223: Spektrum 5



Figur 224: Området av den andre hele prøven fra landlig arkeologisk kontekst hvor det ble gjennomført grunnstofffordelingsanalyse



O Ka1



Fe Ka1

Figur 225 og 226: Henholdsvis fordelingen av oksygen og jern i det analyserte området



C Ka1_2

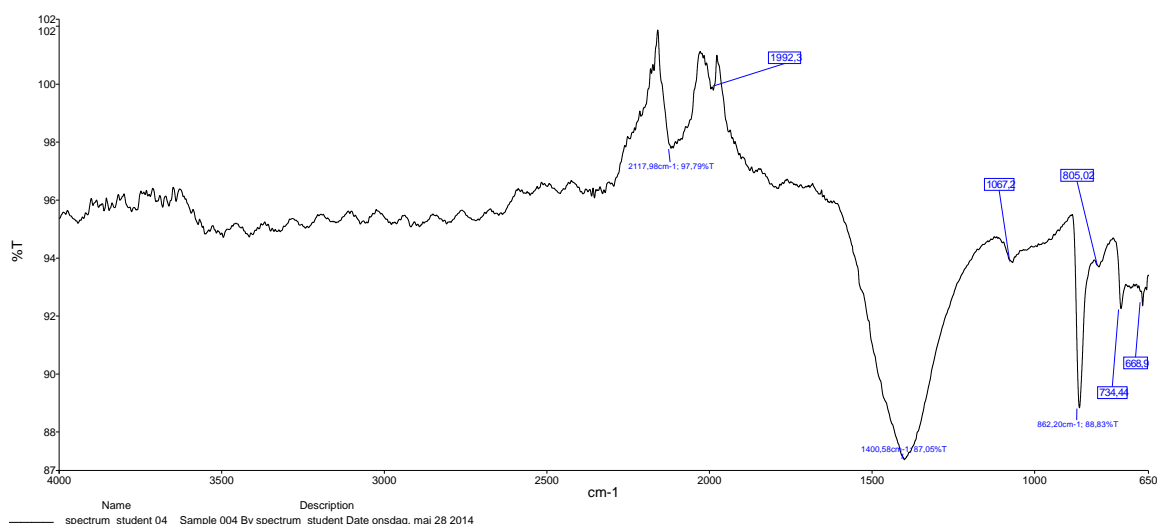
Figur 227: Fordelingen av karbon i det analyserte området

Vedlegg 9: Tredje forsøk med arkeologisk materiale (18 dager)

Jernkupongene



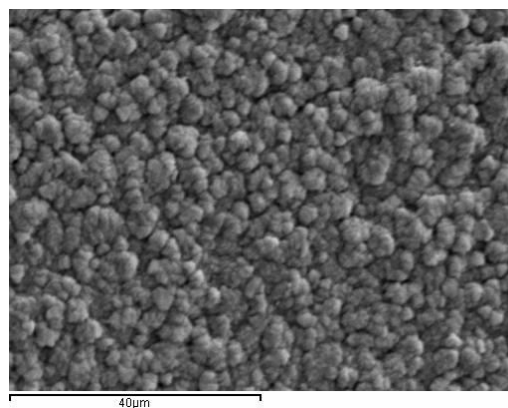
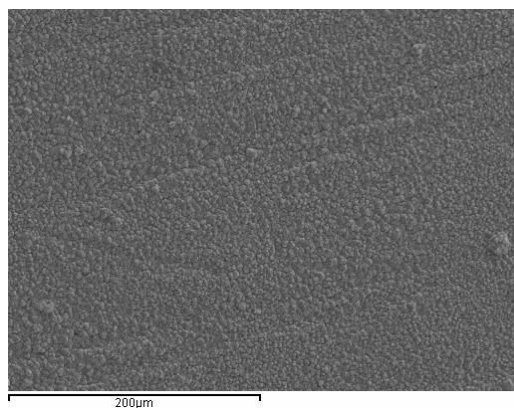
Foto 83, 84 og 85: Jernkupongene benyttet etter avsluttet eksperiment. Til venstre ses den ene av de to kupongene som ikke var korrodert før eksperimentet. På grunn av lekkasjen i reaktoren kom denne kupongen ved eksperimentets slutt å befinne seg i reaktorens gassfase. I midten ses den andre kupongen som ikke var korrodert på forhånd. Ved forsøkets slutt var kun dennes øverste del (til venstre) i reaktorens gassfase, det øvrige av kupongen befant seg fortsatt i væskefasen. Til høyre ses kupongen som var korrodert før forsøkets start. Denne befant seg også i gassfasen ved forsøkets slutt



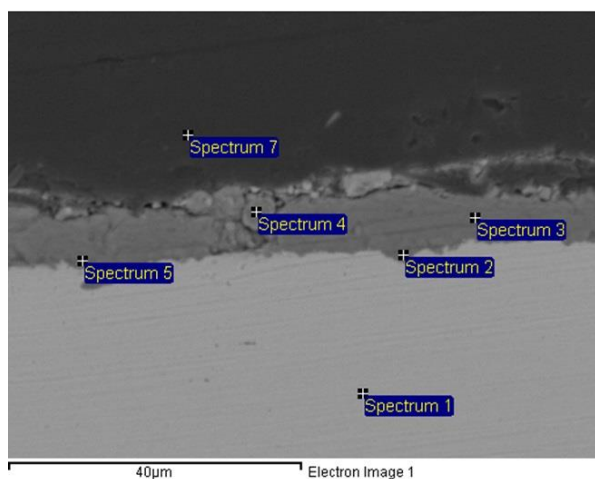
Figur 228: FT-IR-spekter av kupongen i foto 84. Det ble kun gjort FT-IR av produktene utfelt på delen av kupongen som fortsatt befant seg i væskefasen ved forsøkets slutt. Spekteret viser gjennom de karakteristiske båndene ved $2117,98\text{ cm}^{-1}$, $1992,3\text{ cm}^{-1}$, $1400,58\text{ cm}^{-1}$, $1067,2\text{ cm}^{-1}$, $862,20\text{ cm}^{-1}$, $734,44\text{ cm}^{-1}$, $668,9\text{ cm}^{-1}$, at det på denne kupongen har blitt dannet sideritt. I tillegg ble det observert en

skulder ved $805,02\text{ cm}^{-1}$, et bånd som kan kobles til den bredere delen av båndet dannet ved ca. $862,29\text{ cm}^{-1}$ i referansespekteret

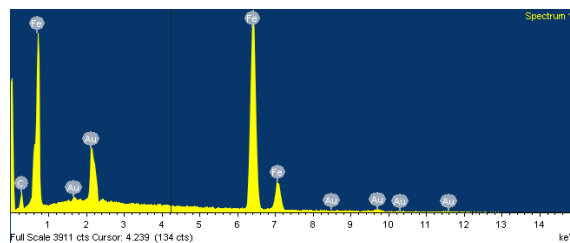
SEM-EDS av topografi og tverrsnitt av den rene jernkuponen



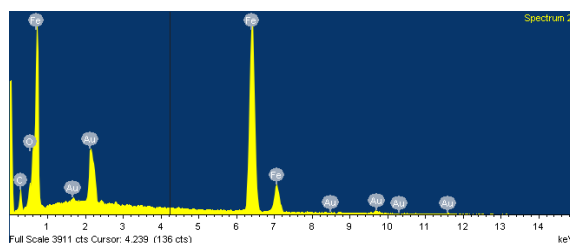
Figur 229 og 230: Oversiktsbilde og nærbilde av den rene kupongens topografi



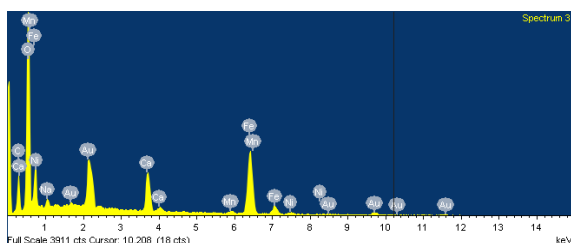
Figur 231: Analyseområdet av tverrsnittet av den ene rene kupongen som ved forsøkets slutt var i gassfasen



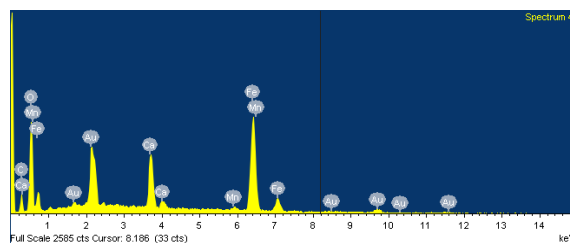
Figur 232: Spektrum 1



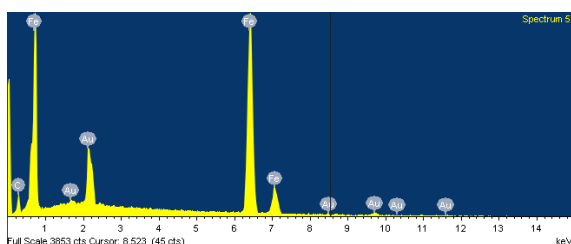
Figur 233: Spektrum 2



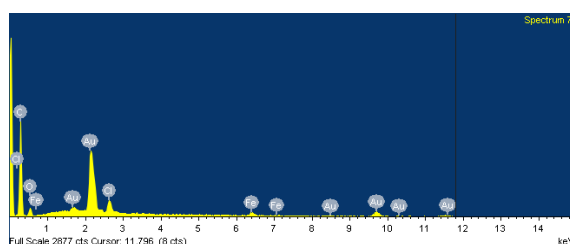
Figur 234: Spektrum 3



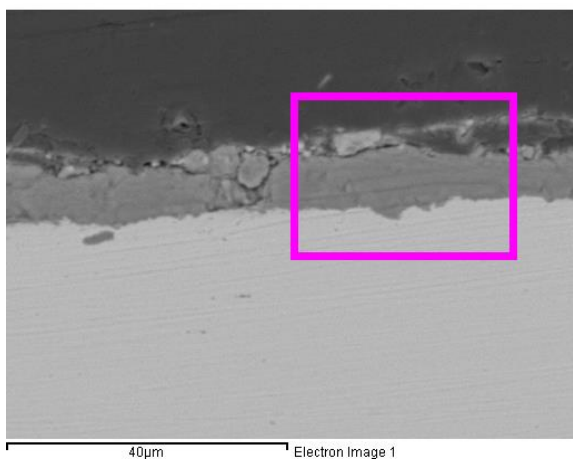
Figur 235: Spektrum 4



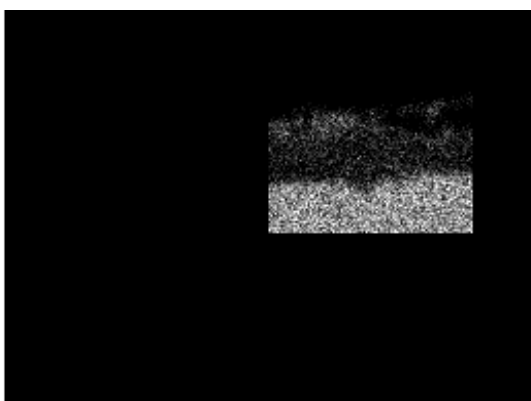
Figur 236: Spektrum 5



Figur 237: Spektrum 7

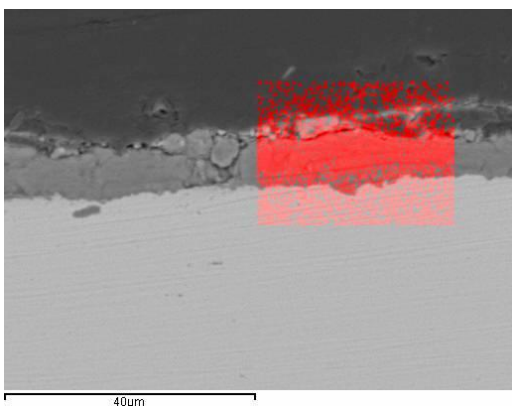


Figur 238: Analyseområdet for grunnstofffordeling i korrosjonsproduktene på den ene av de to rene kupongene

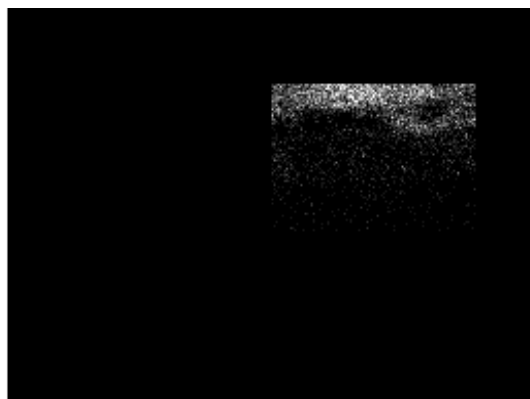


Fe Ka1

Figur 240: Fordelingen av jern

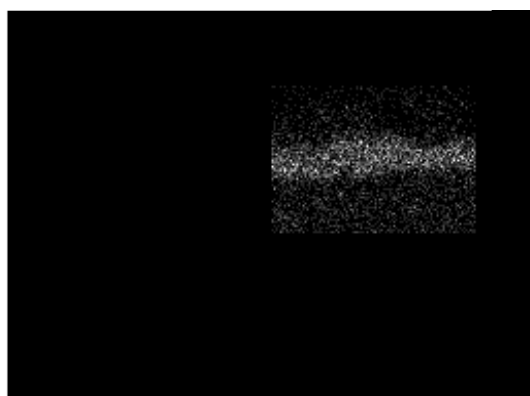


Figur 243: Fordelingen av kalsium



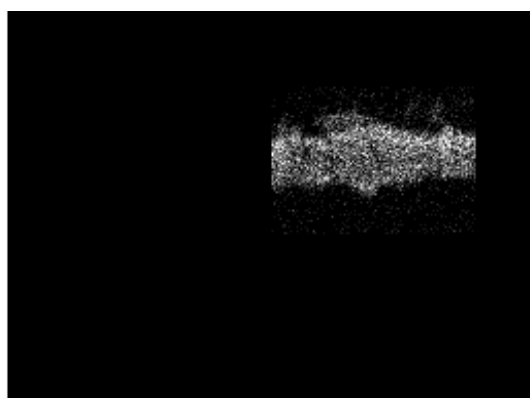
C Ka1_2

Figur 239: Fordelingen av karbon



Ca Ka1

Figur 241: Fordelingen av kalsium



O Ka1

Figur 242: Fordelingen av oksygen

SEM-EDS av tverrsnittet av den på förhånd korroderade jernkuponen

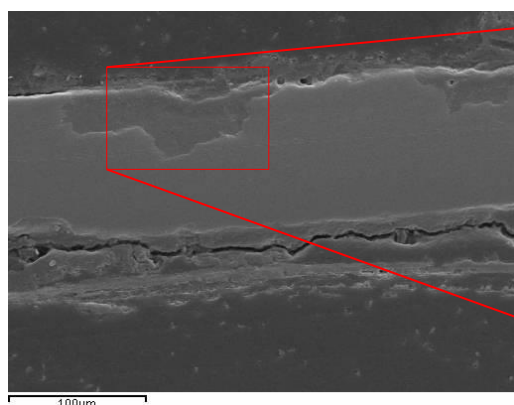


Foto 244: Oversiktsbilde av kupongen

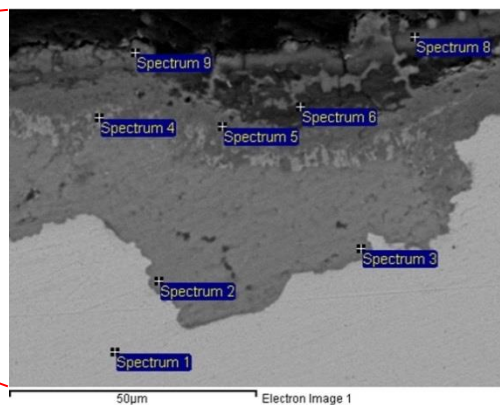
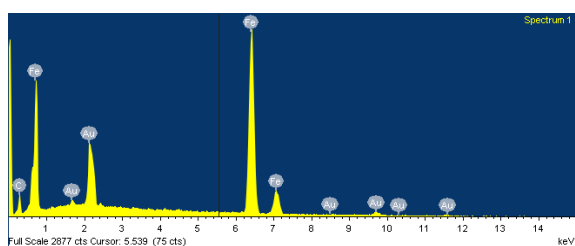
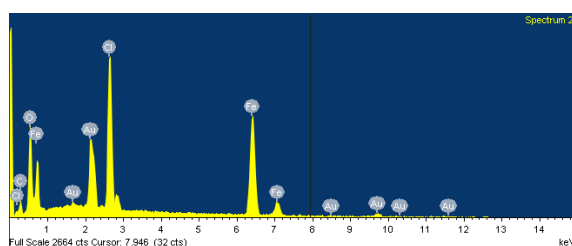


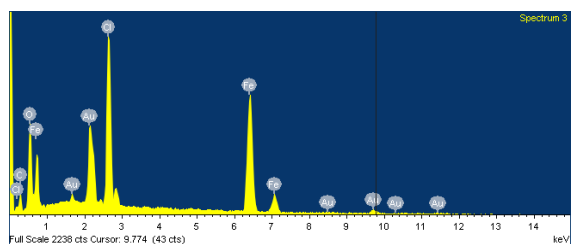
Foto 245: Analyseområdet av kupongen



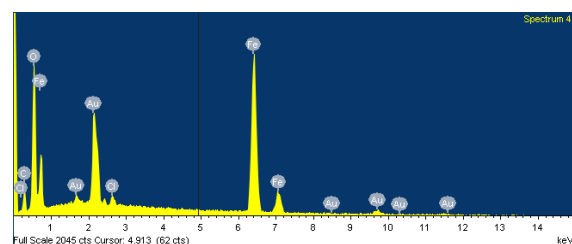
Figur 246: Spektrum 1



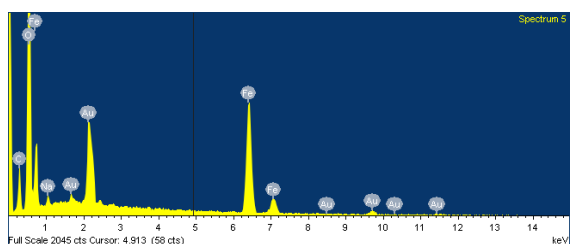
Figur 247: Spektrum 2



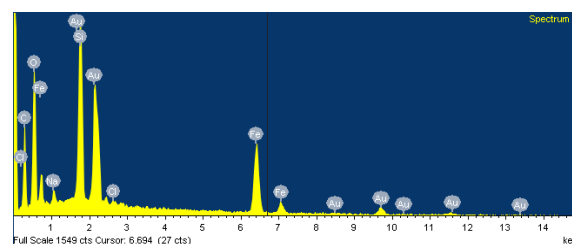
Figur 248: Spektrum 3



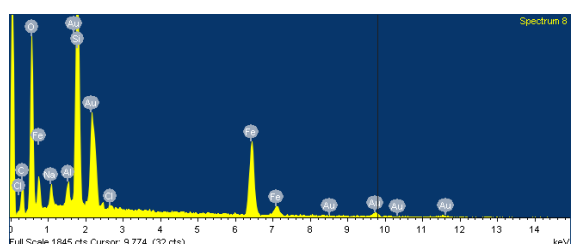
Figur 249: Spektrum 4



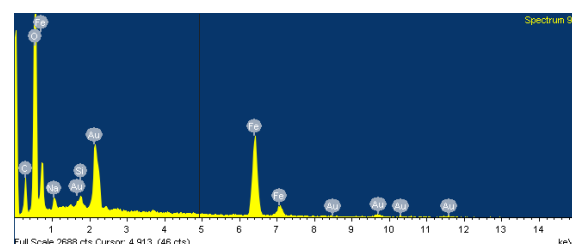
Figur 250: Spektrum 5



Figur 251: Spektrum 6

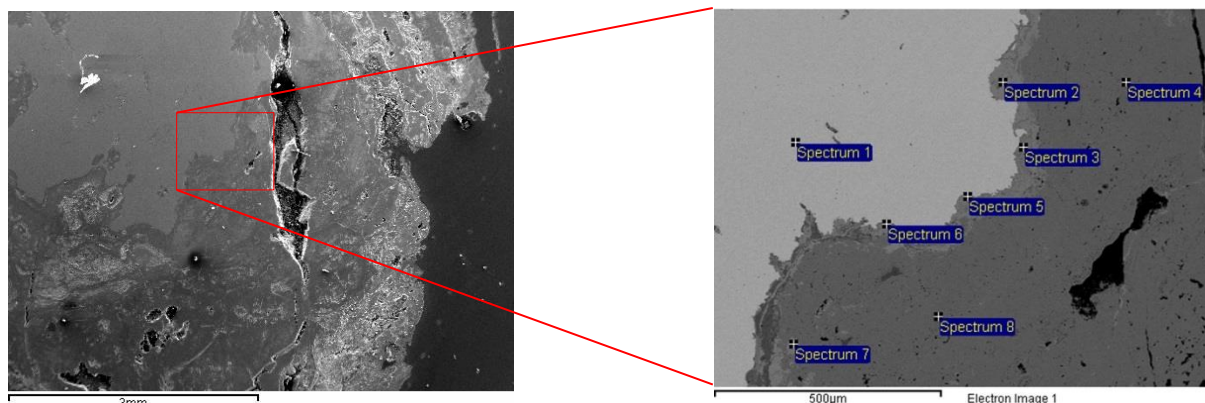


Figur 252: Spektrum 8

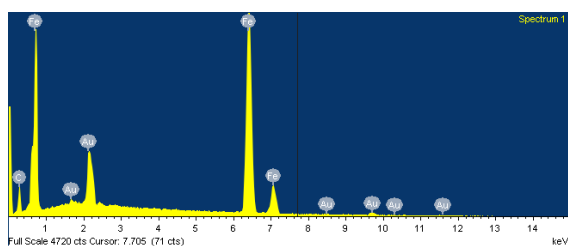


Figur 253: Spektrum 9

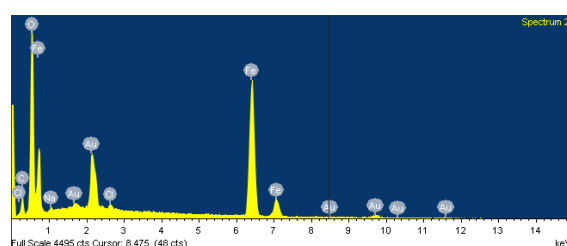
SEM-EDS-analyse av tverrsnitt av den arkeologiske prøven fra landlig kontekst som ikke ble delt (F – 1035200)



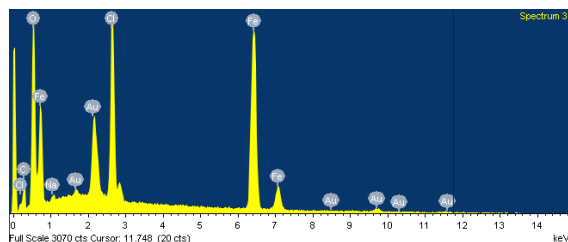
Figur 254 og 255: Oversiktsbilde og nærbilde av prøvens tverrsnitt hvor det ble gjort analyse



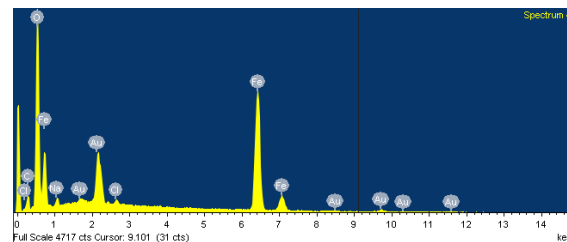
Figur 256: Spektrum 1



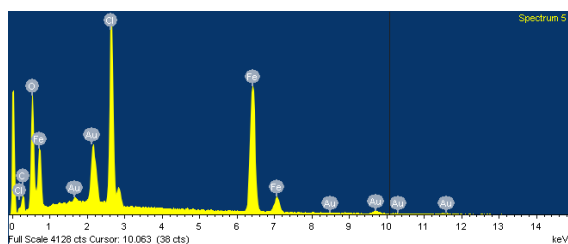
Figur 257: Spektrum 2



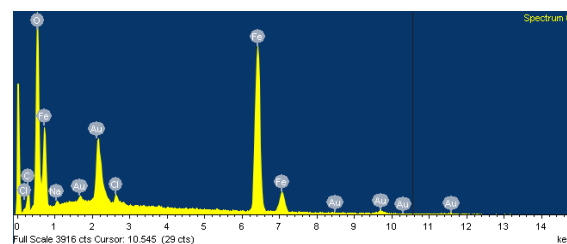
Figur 258: Spektrum 3



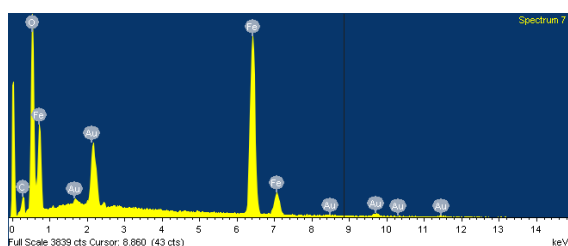
Figur 259: Spektrum 4



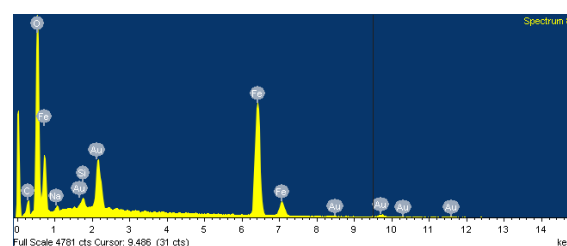
Figur 260: Spektrum 5



Figur 261: Spektrum 6

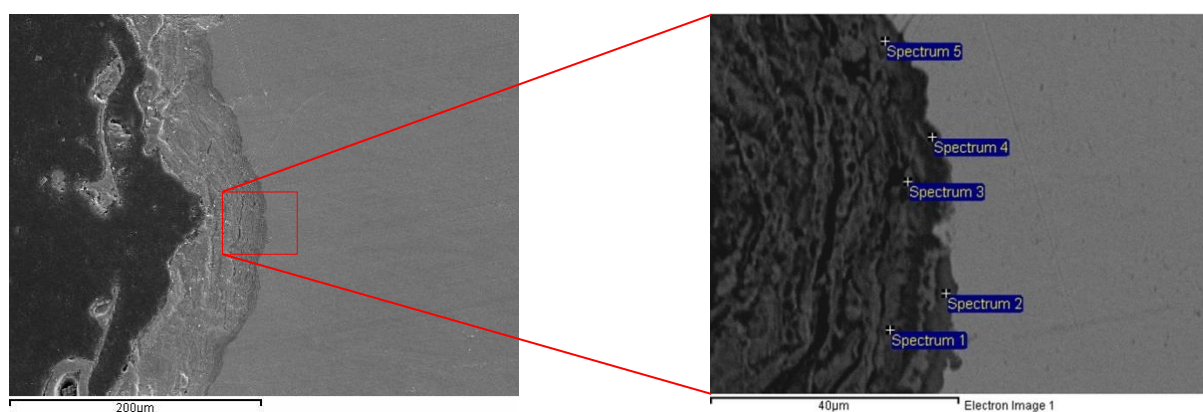


Figur 262: Spektrum 7

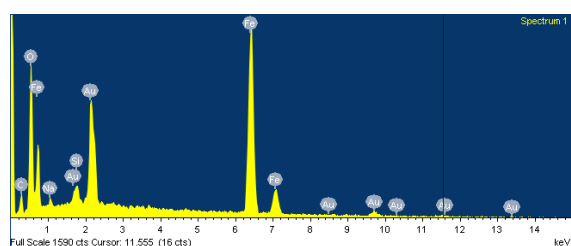


Figur 263: Spektrum 8

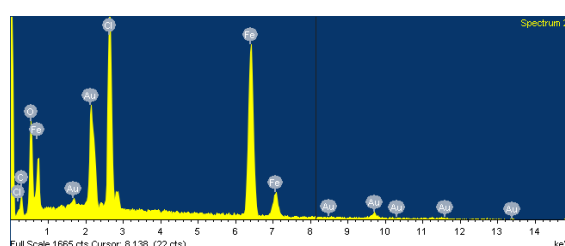
SEM-EDS-analyser av prøven fra marinarkeologisk kontekst (Løkke#1)



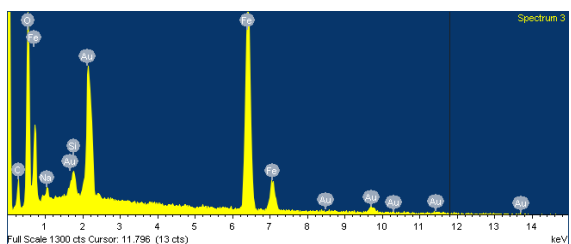
Figur 264–265: Oversiktsbilde og nærbilde av tverrsnittet på den marinarkeologiske prøven



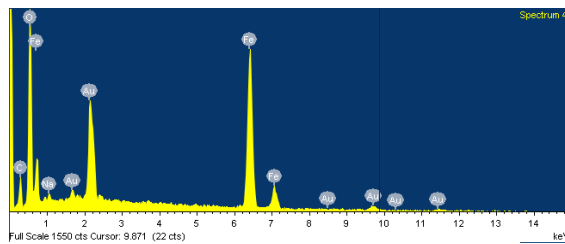
Figur 266: Spektrum 1



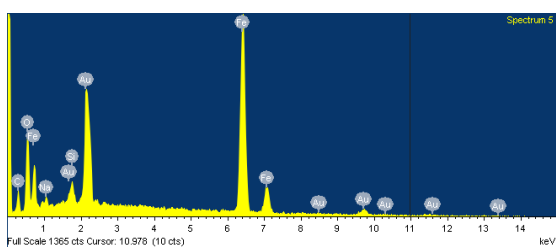
Figur 267: Spektrum 2



Figur 268: Spektrum 3

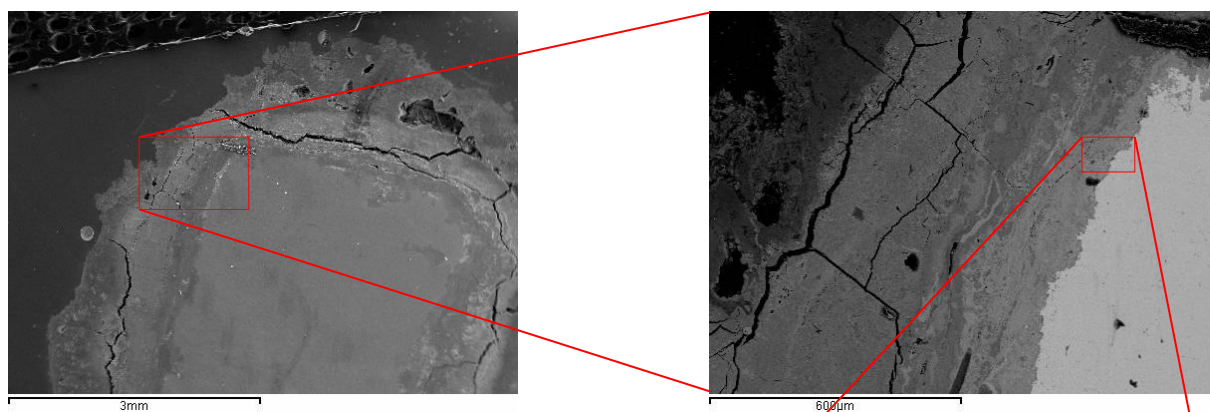


Figur 269: Spektrum 4

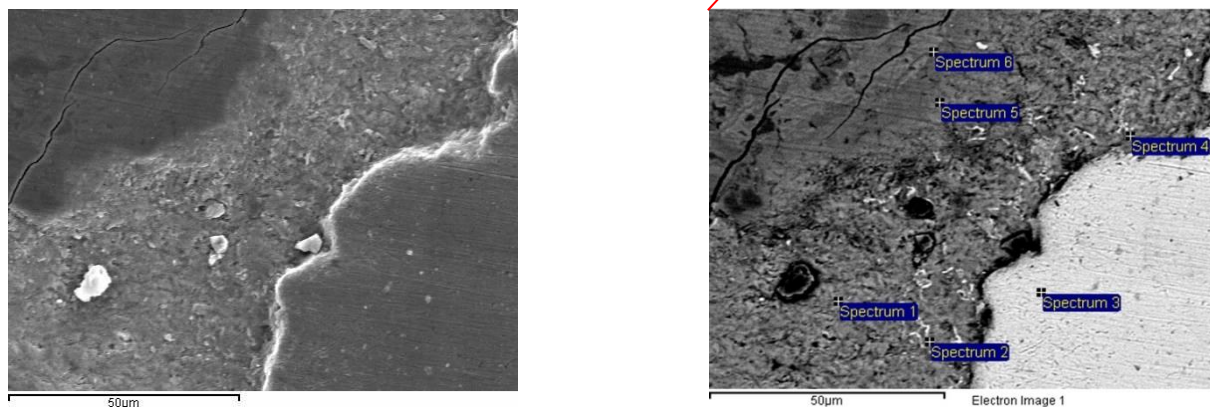


Figur 270: Spektrum 5

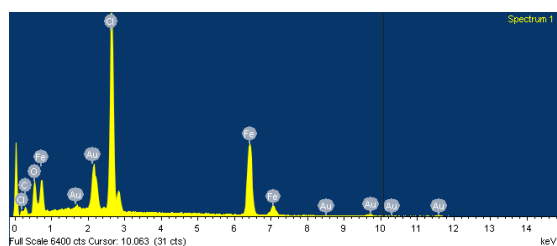
SEM-EDS-analyser av den delte prøven fra landlig arkeologisk kontekst (F – 1007715)



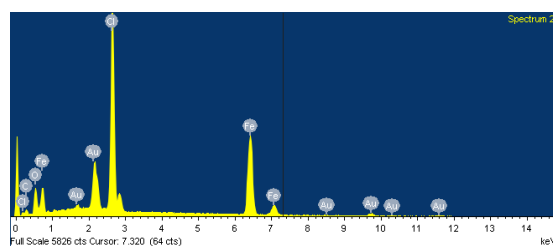
Figur 271 og 272: Oversiktsbilde og et bilde nærmere analyseområdet



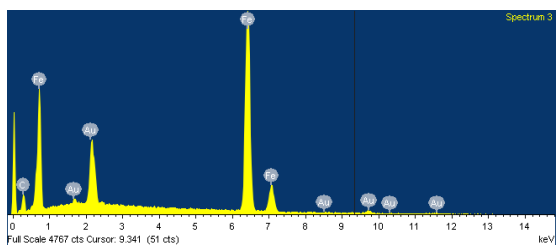
Figur 273 og 274: Henholdsvis topografibilde og "backscatter"-bilde av analyseområdet



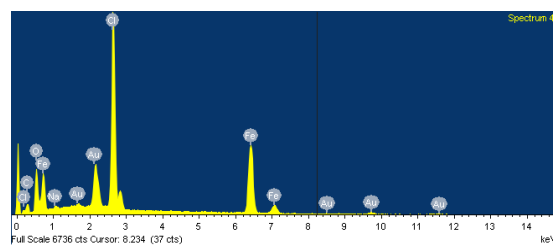
Figur 275: Spektrum 1



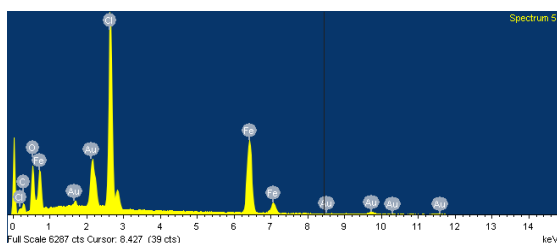
Figur 276: Spektrum 2



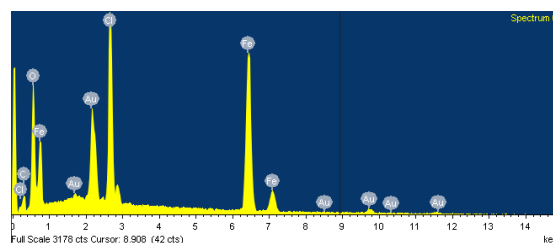
Figur 277: Spektrum 3



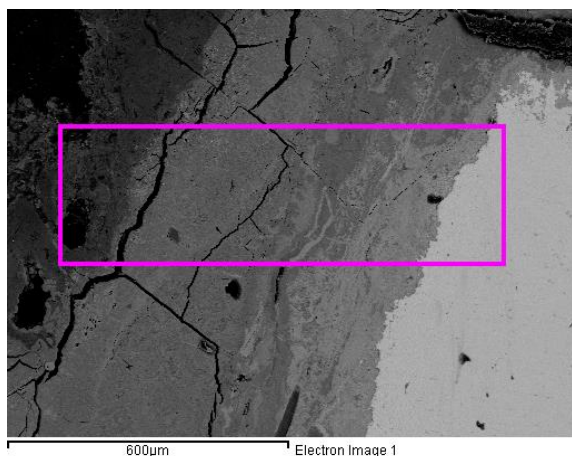
Figur 278: Spektrum 4



Figur 279: Spektrum 5



Figur 280: Spektrum 6



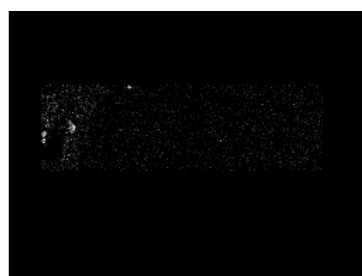
Figur 281: Området hvor det ble gjennomført grunnstoffordelingsanalyse av tverrsnittet av den delte prøven fra landlig arkeologisk kontekst



O Ka1



Na Ka1_2

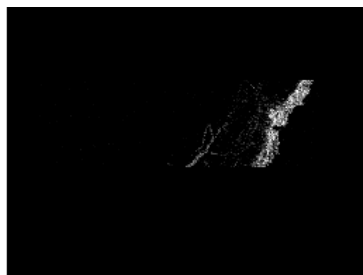


Al Ka1

Figur 282, 283 og 284: Fordelingen av henholdsvis oksygen, natrium og aluminium



Si Ka1

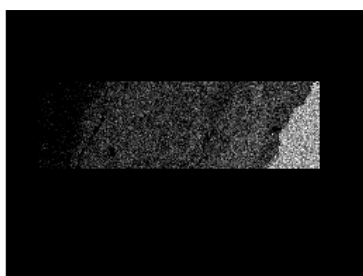


Cl Ka1



Ca Ka1

Figur 285, 286 og 287: Fordelingen av henholdsvis silikon, klor og kalsium



Fe Ka1

Figur 288: Fordelingen av jern

Vedlegg 10: Materialene og utstyret brukt under forsøkene

Materialer:

- **Natriumklorid (NaCl):** K43737504 233, 1.06404.5000 Emsure[®] Sodium chloride for analysis, Merck KGaA, Darmstadt, Germany
- **Natriumbikarbonat (NaHCO₃):** S6297-250G, Batch #010M00291, Sodium bicarbonate, SigmaUltra, Minimum 99,5 % , Sigma-Aldrich, CHEMIE GmbH, Riedstr. 2 D-89555 Steinheim, Germany
- **Stålull:** Liberon polerull, N°0000 Ekstra fin, Alanor AS, Postboks 2190, 3103 TØNSBERG, Norge
- **Jernkupper:** Jernplater (foil), 100 x 100 mm, 0,1 mm tykkelse (99,9+ %), Sigma-Aldrich, Postboks 1120, 89552 Steinheim, Germany
- **Karbondioksid (CO₂):** CO2 IND. 30 KG (Karbondioksid), varenr: 100309. AGA AS Gjerdrums vei 8, 0409 Oslo
- **Nylontråd (polyamid):** Silicone-PTFE tempered Monofil, ø:0,1mm, Stroft[®], levert av Waku GMBH, Germany
- **Etanol (C₂H₆O) til oppbevaring:** Arcus Rektifisert Sprit (gull) fra Arcus Kjemi
- **Poleringsmateriale:** MD-Nap Cloth for diamond polishing, DP-Paste P 15 og 9 µm og DP-Lubricant Blue fra Struers
- **Epoksy:** SpeciFix-20 Resin og SpeciFix- 20 Curing Agent fra Struers
- **Karbon-teip:** Klingerflon[®] PTFE Thread Seal Tape

Utstyr:

- **Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS):** JEOL JSM 840

- **Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR):** Perkin-Elmer, Spectrum One FT-IR Spectrometer
- **Energy Dispersive X-ray Fluorescence (ED-XRF):** NITON XL3t GOLDD+
- **Røntgen:** ICM CP 120B Bærbart batteridrevet røntgenrør, med en Dürr HD-CR 35 NDT Skanner og Rhythm Radiography Software for behandling av opptakene
- **Temperatur- og pH-måler:** HANNA® HI 991001, med HI 1296D Ag/AgCl-elektrode
- **Sputtremaskin:** JEOL Fine Coat, Ion Sputter JFC-1100
- **Varmeelement:** Corning PC-4200
- **Analysemikroskop:** Leica DMLM
- **Arbeidsmikroskop:** Leica MZ6
- **Åndedrettsvern:** MOLDEX 7000 halvmaske med EasyLock-filter 9400 (A1,B1,E1,K1)
- **Poleringsmaskin:** Struers LaboPol-5

Vedlegg 11: Bekreftelse på at materialet gitt undersøkelsen fra Norsk Maritimt Museum, er gitt med samtykke til bruk for destruktive forsøk og analyser

På tidspunktet gjenstandene ble gitt var det antatt at de to gjenstandene var kramper, men i ettertid er det vist at disse mer sannsynlig var svært korroderte kjettingløkker.

